



**You have downloaded a document from
RE-BUS
repository of the University of Silesia in Katowice**

Title: Wpływ obecności krzemu w powłokach kompozytowych Ni + Mo na ich własności elektrochemiczne

Author: Julian Kubisztal

Citation style: Kubisztal Julian. (2008). Wpływ obecności krzemu w powłokach kompozytowych Ni + Mo na ich własności elektrochemiczne. Praca doktorska. Katowice : Uniwersytet Śląski

© Korzystanie z tego materiału jest możliwe zgodnie z właściwymi przepisami o dozwolonym użytku lub o innych wyjątkach przewidzianych w przepisach prawa, a korzystanie w szerszym zakresie wymaga uzyskania zgody uprawnionego.



UNIwersYTET ŚLĄSKI
W KATOWICACH



Biblioteka
Uniwersytetu Śląskiego



Ministerstwo Nauki
i Szkolnictwa Wyższego

**Uniwersytet Śląski
Wydział Informatyki i Nauki o Materiałach
Instytut Nauki o Materiałach**

Julian Kubisztal

Nr albumu 3568

PRACA DOKTORSKA

**Wpływ obecności krzemu w powłokach
kompozytowych Ni+Mo na ich własności
elektrochemiczne**

**Promotor:
Prof. dr hab. Antoni Budniok**

KATOWICE 2008

***Panu Prof. dr hab. Antoniemu Budniokowi
składam serdeczne podziękowania
za wyrozumiałość i cierpliwość
za opiekę naukową i cenne wskazówki
udzielone mi w trakcie wykonywania niniejszej pracy.***

Wyrażam* zgodę na udostępnienie mojej pracy dyplomowej (licencjackiej lub magisterskiej) dla celów naukowo – badawczych.

DATA **18.11.2008**

PODPIS AUTORA

Julian Kubistał

Słowa kluczowe

***krzem, elektrolityczne powłoki kompozytowe, elektrolityczne
wydzielanie wodoru i tlenu, odporność korozyjna***

(max 5)

** zamieścić należy tylko właściwą informację – wyrażam lub nie wyrażam*

Oświadczenie autora pracy

Świadoma/y odpowiedzialności prawnej oświadczam, że niniejsza praca dyplomowa została napisana przeze mnie samodzielnie i nie zawiera treści uzyskanych w sposób niezgodny z obowiązującymi przepisami.

Oświadczam również, że przedstawiona praca nie była wcześniej przedmiotem procedur związanych z uzyskaniem tytułu zawodowego w wyższej uczelni.

Oświadczam ponadto, że niniejsza wersja pracy jest identyczna z załączoną wersją elektroniczną.

18.11.2008

Data

Julian Kubistał

Podpis autora pracy

Spis treści

1.	Wprowadzenie.....	6
2.	Ogólna charakterystyka powłok kompozytowych.....	8
2.1.	Powłoki kompozytowe jako materiały elektrodowe i powłoki ochronne.....	8
2.2.	Mechanizm elektrolitycznego otrzymywania powłok kompozytowych	16
2.3.	Otrzymywanie i własności elektrolitycznych powłok kompozytowych na osnowie niklu.....	23
3.	Geneza i cel pracy	28
4.	Metody charakterystyki właściwości fizyko-chemicznych powłok kompozytowych.....	30
4.1.	Rentgenowska jakościowa analiza fazowa.....	30
4.2.	Rentgenowska spektrometria fluorescencyjna.....	30
4.3.	Skaningowa mikroskopia elektronowa z analizą w mikroobszarach	31
5.	Metody elektrochemiczne w charakterystyce powłok kompozytowych jako powłok ochronnych i materiałów elektrodowych	32
5.1.	Układ pomiarowy do badań elektrochemicznych.....	32
5.2.	Elektrochemiczne metody <i>dc</i> w charakterystyce powłok kompozytowych	33
5.2.1.	Warunki przeprowadzania badań wydzielania wodoru i tlenu na powłokach kompozytowych.....	33
5.2.2.	Warunki przeprowadzenia elektrochemicznych badań korozyjnych	35
5.3.	Metoda elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej w charakterystyce powłok kompozytowych.....	37
5.3.1.	Wybrane modele elektrycznych obwodów zastępczych dla elektrod porowatych.....	40
5.3.2.	Warunki przeprowadzania badań korozyjnych oraz wydzielania wodoru i tlenu na powłokach kompozytowych metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej	45
5.4.	Metoda potencjodynamiczna i elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej w charakterystyce cienkich warstw tlenkowych na powłokach kompozytowych. Analiza Mott-Schottky.....	46
6.	Przygotowanie materiału elektrody	51
6.1.	Sposób przygotowania powierzchni podłoża i zawieszinowych kąpeli galwanicznych	51
6.2.	Parametry elektrolitycznego osadzania powłok kompozytowych.....	51
6.3.	Obróbka cieplna powłok kompozytowych	52
7.	Morfologia, skład chemiczny i fazowy powłok kompozytowych na osnowie niklu.....	54
7.1.	Wpływ warunków osadzania na skład chemiczny powłok kompozytowych.....	54
7.2.	Wpływ warunków osadzania na skład fazowy i morfologię powłok kompozytowych w stanie wyjściowym	59

8.	Określenie wpływu obróbki cieplnej powłok kompozytowych na ich skład fazowy i morfologię powierzchni	64
8.1.	Obróbka cieplna w atmosferze argonu	64
8.2.	Obróbka cieplna w atmosferze powietrza.....	66
9.	Elektrochemiczna charakterystyka odporności korozyjnej powłok kompozytowych w środowisku alkalicznym.....	69
9.1.	Potencjodynamiczna charakterystyka odporności korozyjnej powłok kompozytowych przed i po obróbce cieplej	70
9.2.	Charakterystyka odporności korozyjnej powłok kompozytowych przed i po obróbce cieplej wyznaczona metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej	73
10.	Elektrochemiczna charakterystyka powłok kompozytowych w procesach katodowych na przykładzie elektrolitycznego wydzielania wodoru	79
10.1.	Galwanostaticzna charakterystyka procesu wydzielania wodoru na powłokach kompozytowych.....	80
10.2.	Charakterystyka powłok kompozytowych w procesie wydzielania wodoru wyznaczona metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej	83
10.3.	Kinetyka wydzielania wodoru na powłokach kompozytowych	89
11.	Elektrochemiczna charakterystyka powłok kompozytowych w procesach anodowych na przykładzie elektrolitycznego wydzielania tlenu.....	97
11.1.	Potencjodynamiczna charakterystyka procesu wydzielania tlenu na powłokach kompozytowych.....	98
11.2.	Charakterystyka powłok kompozytowych w procesie wydzielania tlenu wyznaczona metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej	102
11.3.	Charakterystyka warstw tlenkowych na powierzchni powłok kompozytowych Ni+Mo+Si po obróbce cieplnej w powietrzu.....	106
12.	Podsumowanie.....	112
12.1.	Charakterystyka fizyko-chemiczna powłok kompozytowych.....	112
12.2.	Elektrochemiczna charakterystyka powłok kompozytowych.....	114
12.2.1.	Charakterystyka odporności korozyjnej powłok kompozytowych.....	115
12.2.2.	Elektrochemiczna charakterystyka powłok w procesie wydzielania wodoru	117
12.2.3.	Elektrochemiczna charakterystyka powłok kompozytowych w procesie wydzielania tlenu	119
12.3.	Wpływ obecności krzemu w powłokach kompozytowych Ni+Mo na ich własności elektrochemiczne	122
13.	Wnioski	124
14.	Streszczenie.....	125
15.	Literatura	130

1. WPROWADZENIE

Temat niniejszej pracy związany jest z poszukiwaniem nowych materiałów elektrodowych i powłok ochronnych, należących do grupy materiałów kompozytowych, które obok tradycyjnie stosowanych metali i ich stopów, mogłyby znaleźć zastosowanie w różnorodnych procesach elektrochemicznych. Materiały kompozytowe są najbardziej obiecującą i najszybciej rozwijającą się grupą materiałów, znajdującą ogromne zainteresowanie w pracach badawczych i aplikacyjnych. Dodatkowo należy podkreślić, iż realizacja celów technologicznych, jakie stoją przed współczesnymi projektantami i konstruktorami nie byłaby możliwa bez rozwoju materiałów zaawansowanych do których zaliczają się materiały kompozytowe.

Charakterystyczna struktura materiałów kompozytowych umożliwia występowanie na granicy faz pomiędzy metaliczną osnową a zdyspergowanymi cząstkami oddziaływać synergetycznych, co powoduje, że materiały te mogą charakteryzować się specyficznymi własnościami, innymi od własności składników kompozytu.

W każdym układzie elektrochemicznym zasadniczą rolę przypisuje się elektrodom, które powinny charakteryzować się jak najlepszymi właściwościami elektrokatalitycznymi względem wybranej reakcji elektrochemicznej oraz wysoką stabilnością podczas pracy. Natomiast wymagania stawiane powłokom ochronnym, pracującym w silnie agresywnych środowiskach, to przede wszystkim odporność podczas anodowego utlenienia materiału powłoki oraz wysoka trwałość mechaniczna i chemiczna. Generalnie, umiejętne dobranie składu chemicznego i fazowego materiału elektrodowego połączone z odpowiednią obróbką cieplną może sprostać wyżej wymienionym wymaganiom.

Elektrolityczne powłoki kompozytowe otrzymywane są poprzez osadzanie metalu osnowy z elektrolitu zawierającego zawiesinę cząstek stałych (metalicznych lub niemetalicznych). Dotychczas, fazę zdyspergowaną w powłokach kompozytowych stanowiły węgliki, azotki, krzemki, tlenki, materiały węglowe, a ostatnio również związki organiczne (politetrafluoroetylen, polietylen, fluoropolimery).

Powłoki kompozytowe można otrzymać metodą chemiczną lub elektrochemiczną. Przy czym ze względów ekonomicznych obserwuje się rosnące zainteresowanie powłokami otrzymywanymi metodą prądową. Elektrolityczny sposób otrzymywania materiałów elektrodowych jest stosunkowo prosty a ponadto, poprzez odpowiedni dobór parametrów procesu osadzania pozwala na sterowanie, bardzo istotnymi dla przebiegu procesu

elektrodowego, właściwościami elektrody takimi jak: morfologia powierzchni, skład chemiczny czy skład fazowy.

Powłoki zawierające jako składnik kompozytu proszki metali *d*-elektronowych są coraz częściej spotykane w literaturze. Wśród tych materiałów szczególne znaczenie pod kątem użyteczności jako materiały elektrodowe mają powłoki zawierające wbudowane takie metale, których nie można bezpośrednio wydzielić z roztworów wodnych, można tu wymienić: tytan, molibden, wanad czy wolfram. Elektrolitycznie osadzone powłoki kompozytowe mogą ponadto stanowić substrat do obróbki chemicznej lub cieplnej i otrzymania tą drogą nowych materiałów elektrodowych o znacznie zwiększonej elektrochemicznie aktywnej powierzchni lub powłok ochronnych zawierających fazy międzymetaliczne i/lub roztwory stałe. Zatem, elektrolityczna metoda otrzymywania powłok kompozytowych w połączeniu z ich cieplną lub chemiczną modyfikacją pozwala w szerokim stopniu kształtować własności nowych materiałów, których aktywność w różnych procesach elektrochemicznych może być szczególnie wysoka.

Przeprowadzone badania ogniskują się wokół następujących kierunków: i) określenie wpływu składu chemicznego i fazowego oraz morfologii powierzchni elektrody na dany proces elektrochemiczny, ii) poznanie rzeczywistej natury (mechanizmu i kinetyki) reakcji elektrochemicznych zachodzących na elektrodzie oraz iii) określenie wpływu obróbki chemicznej i/lub cieplnej materiału elektrody na przebieg reakcji elektrodowej. Wynikiem tych badań jest zaproponowanie nowych materiałów kompozytowych na elektrody przeznaczone dla celów elektrolitycznego wydzielania gazów (wodoru lub tlenu) lub na powłoki ochronne pracujące w silnie agresywnych środowiskach.

2. OGÓLNA CHARAKTERYSTYKA POWŁOK KOMPOZYTOWYCH

2.1. Powłoki kompozytowe jako materiały elektrodowe i powłoki ochronne

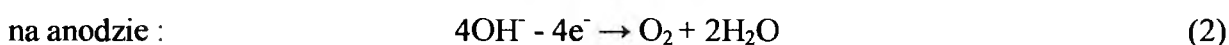
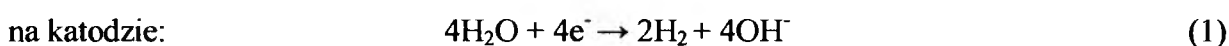
Materiały kompozytowe to materiały, w których metal, ceramika lub polimer (stanowiące osnowę) są wzmocnione dodatkiem proszku, włókna lub warstwy pośredniej. W zależności od użytego wzmocnienia rozróżnia się trzy podstawowe rodzaje kompozytów, nazywane odpowiednio: dyspersyjnymi (proszkowymi), włóknistymi i warstwowymi. Wiele materiałów, również naturalnych (drewno, kość), ma strukturę kompozytową. Kompozyty o osnowie metalicznej, na przykład ze stopów niklu, wzmacniane włóknami węglowymi, borowymi lub z węgla krzemu stosowane są w przemyśle lotniczym czy zbrojeniowym (m.in. na pociski raketowe). Kombinacja osnowy i cząstek dyspersyjnych pozwala uzyskać materiał kompozytowy z żądanymi właściwościami użytkowymi np. zmniejszonym ciężarem, odpowiednią sztywnością, twardością, smarownością, przewodnością i rozszerzalnością cieplną, odpornością na ścieranie, na podwyższoną temperaturę, na media chemiczne, korozję itd. Należy tutaj podkreślić, że charakterystyczną cechą tych materiałów jest struktura wielofazowa.

Wprowadzenie składnika kompozytu do osnowy ma na celu uzyskanie powłok o konkretnych, wspomnianych wyżej, właściwościach użytkowych. Dodatkowo, istnieje możliwość zastosowania powłok kompozytowych na osnowie niklowej, z zabudowanym składnikiem metalicznym lub niemetalicznym, jako materiałów elektrodowych w procesie wydzielania wodoru lub tlenu [1-16].

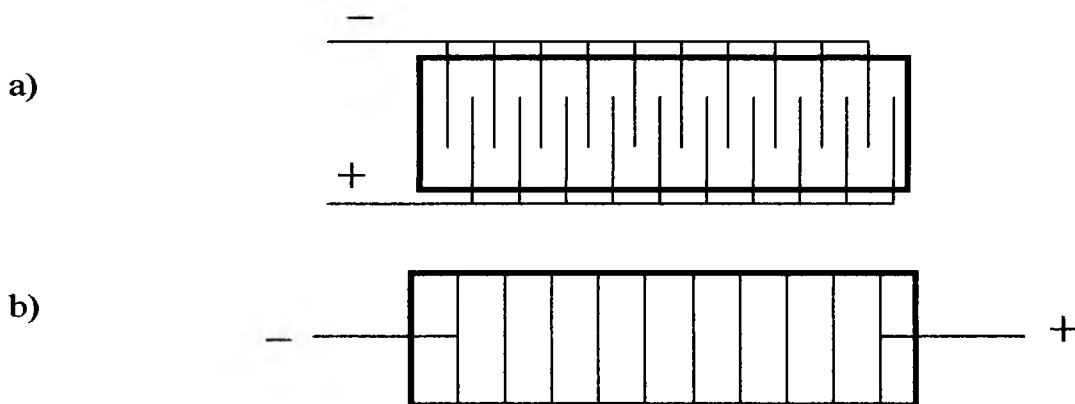
W celu poprawy właściwości eksploatacyjnych materiałów elektrodowych, a przede wszystkim w celu zwiększenia ich aktywności elektrokatalitycznej często stosuje się różnorodne metody ich modyfikacji. Obecnie przyjmuje się, że jednym ze sposobów zwiększenia aktywności elektrod zarówno w procesach katodowych jak i anodowych jest stosowanie materiałów o bardzo rozwiniętej powierzchni [17]. W tym celu stosuje się różnorodne techniki otrzymywania i modyfikacji powłok, takie jak: elektroosadzanie, redukcja uprzednio utlenionej powierzchni, spiekanie, napylenie plazmowe, osadzanie próżniowe, roztwarzanie aktywnego składnika i wiele innych. Przykładem takich materiałów może być nikiel Raneya, otrzymany poprzez połączenie niklu z aktywnym składnikiem jak glin lub cynk, który następnie wylugowuje się w silnie alkalicznym roztworze. Efektem roztwarzania się aktywnego składnika jest bardzo rozwinięta, porowata powierzchnia materiału [18-21].

Wiadomo, że wzrost elektrochemicznie aktywnej powierzchni powoduje wzrost aktywności katalitycznej elektrody. Stąd też, elektrody porowate są powszechnie wykorzystywane w procesach wydzielania gazów (wodoru, tlenu, chloru) a także w bateriach i ogniwach paliwowych [22].

Do elektrolitycznego otrzymywania wodoru i tlenu służy najczęściej 30 % wodny roztwór wodorotlenku sodowego, rzadziej wodorotlenku potasowego. W alkalicznym roztworze wodnym zachodzą następujące reakcje elektrodowe, prowadzące do otrzymania wodoru i tlenu:



W wyniku elektrolitycznego rozkładu wody uzyskuje się dwie objętości wodoru i jedną objętość tlenu. Elektrolityczny rozkład wodorotlenku sodowego (lub potasowego) wykonuje się w elektrolizerach, w których elektrody mogą być połączone ze sobą szeregowo lub równoległe (Rys. 1).



Rys. 1. Schemat elektrolizerów z równoległym (a) i szeregowym (b) połączeniem elektrod.

W połączeniu równoległym kolejne elektrody podłącza się do dwóch szyn o przeciwnych biegunach (Rys. 1 a). W przypadku tego typu połączenia gęstość prądową należy obliczać w stosunku do sumy powierzchni elektrod jednego znaku. Natomiast w połączeniu szeregowym bieguny zasilania podłącza się do przeciwnych elektrod umieszczonych na końcach wanny (Rys. 1 b). Ponadto, przestrzeń pomiędzy dwoma elektrodami wypełnia się przegrodami metalowymi (np. stalowymi czy niklowymi), ciasno

ograniczającymi wannę galwaniczną. Po wlaniu elektrolitu do każdej przegrody i podłączeniu zasilania każda przegroda metaliczna pracuje jako tzw. elektroda dwubiegunowa (z jednej strony zachodzą procesy redukcji, natomiast z drugiej - procesy utleniania). Wtedy przez każdą elektrodę musi przejść ten sam ładunek elektryczny; gęstość prądowa jest zatem liczona w stosunku do powierzchni jednej elektrody [22].

Autorzy pracy [23] stosowali otrzymane elektrolitycznie powłoki $\text{Ni}+\text{NiFeS}_2$ jako materiały elektrodowe do elektrolizy wody. Podobne powłoki - $\text{Ni}+\text{NiMoS}_2$, otrzymywane poprzez współosadzanie niklu i cząstek MoS_2 , scharakteryzowano w procesie elektrowydzielania wodoru w środowisku alkalicznym [24]. Powłoki te cechowały się zróżnicowaną morfologią powierzchni. Do badań elektrochemicznych autorzy zastosowali metodę woltamperometrii cyklicznej, polaryzacji w warunkach ustalonych i elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS). Przebieg krzywych polaryzacji procesu wydzielania wodoru na tego typu materiałach odbiega swym charakterem od typowej zależności tafelowskiej, mimo to w przybliżeniu można wyznaczyć dwa zakresy prostoliniowe. Współczynnik kierunkowy pierwszego z nich (przy niższych nadpotencjałach) wynosi około -50 mV dec^{-1} , a drugiego (przy wyższych nadpotencjałach) około -200 mV dec^{-1} . Zaobserwowany wzrost aktywności otrzymanych powłok kompozytowych w reakcji wydzielania wodoru przypisywany jest zarówno efektowi synergetycznemu jak i obecności rozwiniętej powierzchni elektrody. Kinetykę i mechanizm wydzielania wodoru badano przy użyciu metody EIS. Badania te potwierdziły fakt, że w trakcie trwania procesu, równolegle do reakcji Heyrovskiego, zachodzi proces dyfuzji i absorpcji wodoru. Proces ten zachodzi głównie przy niższych nadpotencjałach elektrody. Przy wyższych nadpotencjałach ($\eta > 0,25 \text{ V}$) reakcja przebiega według mechanizmu Volmera-Heyrovskiego, gdzie etapem limitującym (rds) jest reakcja Heyrovskiego.

Birry i Lasia badali proces wydzielania wodoru w środowisku alkalicznym na materiałach podobnych do niklu Raneya, zawierających molibden [25]. Materiał elektrodowy otrzymywano w dwojaki sposób: poprzez prasowanie i następnie wygrzewanie proszków metali w 970 K w atmosferze azotu oraz poprzez napyłanie plazmowe. Badania rentgenowskie otrzymanych powłok wykazały obecność faz międzymetalicznych takich jak Ni_2Al_3 , NiAl_3 i NiAl_5Mo_2 . Następnie, powłoki poddane były ługowaniu w roztworze silnej zasady celem usunięcia glinu. W wyniku tej obróbki bardzo silnie zmieniła się morfologia powierzchni powłok tzn. stała się bardziej rozwinięta i porowata, a granice cząstek rozmyte. Dyfraktogramy powłok poddanych wcześniej ługowaniu wykazują obecność szerokich,

rozmytych refleksów niklu świadczących o nanokrystalicznej strukturze osnowy powłoki. Ponadto znacznie obniża się natężenie refleksów pochodzących od glinu, co świadczy o tym, że pewna niewielka jego ilość nadal pozostaje w powłoce. W wyniku ługowania z powłoki zostaje też usunięta niewielka ilość molibdenu - natężenie refleksów Mo jest nieco niższe niż przed ługowaniem. Wyniki badań powłok Ni-Mo-Al w procesie wydzielania wodoru były porównywane z wynikami otrzymanymi dla klasycznych powłok Ni-Al otrzymywanych i badanych w tych samych warunkach. Następnie na podstawie badań przeprowadzonych metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej dobrano obwód zastępczy dla badanego układu i określono wartości jego parametrów. Aby porównać pozorną i rzeczywistą aktywność badanych materiałów otrzymane wartości parametrów kinetycznych procesu wydzielania wodoru odnoszono do powierzchni znormalizowanej, określonej na podstawie wyznaczonych wartości współczynnika elektrochemicznie aktywnej powierzchni R_f . Stwierdzono, że dodatek molibdenu do niklu Raneya znacząco wpłynął na aktywność materiału elektrodowego w procesie wydzielania wodoru, przy czym aktywność powłok napylanych plazmowo była wyższa niż elektrody otrzymanej na drodze syntezy termicznej. Wyniki badań dowodzą, że głównym czynnikiem wywołującym aktywność tego typu materiałów elektrodowych jest wzrost elektrochemicznie aktywnej powierzchni elektrody, ponieważ po uwzględnieniu wartości R_f aktywność rzeczywista jest porównywalna lub nawet niższa od aktywności polikrystalicznej elektrody niklowej. Zdaniem autorów w materiałach tych rola molibdenu jest trudna do wyjaśnienia, z pewnością jego obecność zwiększa aktywność pozorną, choć nie można również wykluczyć jego katalitycznego wpływu na przebieg reakcji wydzielania wodoru.

Jak wyżej wspomniano jednym ze sposobów, w jaki można uzyskać poprawę aktywności katodowych materiałów elektrodowych jest wzrost rzeczywistej powierzchni elektrody, w wyniku czego nadpotencjał reakcji wydzielania wodoru ulega obniżeniu [3]. Cel ten można także uzyskać stosując bardzo drobne proszki metaliczne o rozmiarach cząstek poniżej 100 nm (nanocząstki), które charakteryzują się specyficznymi właściwościami fizykochemicznymi wynikającymi z wyjątkowo dużej proporcji pomiędzy wielkością powierzchni a ilością atomów metalu w jednej cząstce. Spiekanie jest jedną z metod obróbki takich cząstek, pozwalającą uzyskać materiał elektrodowy o bardzo rozwiniętej powierzchni. Ponadto, jeśli efekt spiekania można osiągnąć w stosunkowo niskiej temperaturze, następuje bardzo silne zahamowanie wzrostu cząstek, w wyniku czego otrzymuje się materiał o wyjątkowo wysokim stopniu porowatości [26].

W anodowych materiałach elektrodowych jako aktywne fazy w procesie elektrochemicznym występują głównie fazy tlenków mieszanych. Stąd też, jako materiały anodowe w procesie wydzielania tlenu stosowane są często tlenki mieszane o strukturze perowskitu ABO_3 . Aktywność katalityczna tego typu materiałów jest modyfikowana przez wprowadzenie w miejsce jonów lantanowca A, innego rodzaju jonów A', lub poprzez zastąpienie części kationów metalu B innymi kationami B'. Takie materiały tlenkowe otrzymuje się przez generowanie metodą termiczną rozkładu soli lub poprzez prasowanie. W perowskitach o wzorze ogólnym ABO_3 jony tlenu i większy kation tworzą regularne zwarte ułożenie, a mniejszy kation zajmuje luki oktaedryczne, utworzone wyłącznie przez jony tlenu. Ładunki kationów mogą się zmieniać, lecz ich suma powinna wynosić +6. Taką strukturę mają: $Na^+Nb^{+5}O_3$, $Ba^{+2}Ti^{+4}O_3$, $Ca^{+2}Ti^{+4}O_3$. Wiele tlenków o strukturze perowskitu jak np. $LaNiO_3$, $LaCoO_3$ badano w procesie wydzielania tlenu w środowisku alkalicznym [27, 28]. Stwierdzono, że bardzo dobrą aktywnością elektrolityczną w procesie wydzielania tlenu z roztworów alkalicznych charakteryzują się anody otrzymane na podłożu tytanowym, na bazie niklu i tlenków lantanowców. Jednak, większość materiałów z tlenków mieszanych nie ma odpowiedniej odporności korozyjnej, dlatego podczas pracy w elektrolizerze szybko ulegają zniszczeniu. W przypadku perowskitowych anod z $SrFeO_3$, problem ten można rozwiązać, zamieniając żelazo na Ni, Co lub Ti, z jednoczesnym utworzeniem związku $SrFe_{0,9}Ti_{0,1}O_3$ lub $SrFe_{0,9}Co_{0,1}O_3$, przy czym, tak zmodyfikowana anoda zachowuje swoją wysoką katalityczną aktywność i dobre przewodnictwo elektryczne [29].

Dość duże zastosowanie jako materiały anodowe znalazły także związki różnych metali, krystalizujące w strukturze spinelu [29]. Komórka elementarna spinelu o wzorze ogólnym AB_2O_4 składa się z oktantów, z których każdy reprezentuje komórkę regularną ściennie centrowaną obsadzoną jonami tlenu. Jedną ósmą powstałych luk tetraedrycznych zajmują kationy metalu A, a jedną drugą - kationy metalu B. Taką strukturę ma wiele tlenków metali typu $M^{+2}M^{+3}_2O_4$, np. $MgAl_2O_4$, $FeCr_2O_4$, $CoCo_2O_4$, oraz niektóre tlenki typu $M^{+4}M^{+2}_2O_4$, jak $TiZn_2O_4$, $SnCo_2O_4$. Odmianą tej struktury jest odwrotna struktura spinelu $B[AB]O_4$, w której połowa kationów B znajduje się w lukach tetraedrycznych. Do nich należą między innymi tlenki mieszane typu $Fe^{+3}[Co^{+2}Fe^{+3}]O_4$, $Fe^{+3}[Ni^{+2}Fe^{+3}]O_4$. Tlenki o strukturze odwrotnych spineli mają wysokie przewodnictwo elektryczne, jego wartość zależy od warunków krystalizacji tlenku, na przykład aktywacja w temperaturze 670 K prowadzi do otrzymania spinelu $NiCo_2O_4$, natomiast powyżej 720 K struktura spinelowa rozpada się na indywidualne

tlenki NiO i Co_2O_3 oraz ich roztwory stałe, przy czym, przewodnictwo elektryczne i aktywność katalityczna powłoki ulega zmniejszeniu [29].

Generalnie, anody z aktywną powłoką tlenków mieszanych o strukturze spinelu czy perowskitu otrzymuje się przez termiczny rozkład mieszaniny soli naniesionych na przewodzące podłoże, najczęściej tytanowe. Inny sposób polega na prasowaniu i wysokotemperaturowym spiekaniu prostych tlenków metali. Pozwala to dotować podstawowe struktury tlenków tlenkami innych metali.

W pracach [30-33] badano proces wydzielania tlenu w środowisku alkalicznym na cienkich powłokach niklowych, otrzymanych na drodze elektroosadzania. Ponadto, jako materiały elektrodowe w procesach elektrowydzielania tlenu stosowane były, elektrolitycznie otrzymane, amorficzne i krystaliczne stopy kobaltu i niklu zawierające fosfor: Co-P, Ni-P, Ni-Co-P [34, 35]. Powłokę aktywną na tych materiałach otrzymano po długotrwałej katodowo-anodowej polaryzacji od potencjału wydzielania wodoru do potencjału wydzielania tlenu. Nie stwierdzono wyraźnej różnicy w szybkości wydzielania tlenu na tak przygotowanych amorficznych czy krystalicznych stopach kobaltu i niklu z fosforem [36].

Proces wydzielania tlenu badano również na powłokach kompozytowych Co-P+ Sc_2O_3 . Stanowią one kompozytowy materiał elektroaktywny o amorficznej osnowie Co-P w którym zdyspergowana jest krystaliczna faza Sc_2O_3 , współdecydująca o przebiegu procesu elektrodowego [37]. Przebieg procesu porównywano do przebiegu występującego na powłokach amorficznych Co-P. Powłoki poddano wstępnej polaryzacji katodowo-anodowej, która ujawniła obecność produktów utleniania zarówno na powierzchni elektrod Co-P jak i Co-P+ Sc_2O_3 . Elektrowydzielanie tlenu na powłokach kompozytowych Co-P+ Sc_2O_3 jest związane zatem z obecnością produktów cyklicznej polaryzacji powłoki w środowisku alkalicznym. Otrzymane krzywe potencjodynamiczne wykazały wpływ zawartości tlenu skandu w powłoce na przebieg procesu wydzielania tlenu. Ponadto wykazano, że wraz ze wzrostem zawartości tlenu skandu zmniejsza się potencjał wydzielania tlenu [37].

W pracach [37-39] charakteryzowano właściwości powłok na bazie amorficznego niklu zawierających tlenki: NiO, Fe_2O_3 , TiO_2 . Powłoki te stosowano jako materiały anodowe do wydzielania tlenu, oraz do reakcji utleniania prostych związków organicznych w środowisku alkalicznym. Wstępna obróbka elektrochemiczna powłok polegała na ich cyklicznej, katodowo-anodowej polaryzacji w zakresie potencjałów od potencjału wydzielania wodoru do potencjału wydzielania tlenu celem uzyskania powierzchniowej powłoki aktywnej. W wyniku takiego postępowania na powierzchni elektrody powstawała mieszanina tlenków niklu,

wykazujących własności katalityczne w procesie wydzielania tlenu. Dodatkowo, obecność składnika kompozytu wpłynęła na aktywność powłok w tym procesie. Autorzy pracy [38] zaproponowali mechanizm wydzielania tlenu z udziałem zabudowanego składnika tlenkowego. Wszystkie powłoki kompozytowe charakteryzowały się niższymi wartościami nadpotencjału wydzielania tlenu w porównaniu do amorficznej osnowy Ni-P. Ponadto, powłoki Ni-P+NiO wykazywały aktywność katalityczną w procesie utleniania prostych alkoholi alifatycznych (C_1 - C_4) oraz etanoloaminy [37-39].

Należy podkreślić, że obecność wielu faz związków międzymetalicznych oraz faz tlenków metali w materiałach elektrodowych sprawia, że kształtowanie ich aktywności elektrochemicznej może być wynikiem dodatniego lub ujemnego synergetyzmu wzajemnych oddziaływań. Stąd, najkorzystniejszym rozwiązaniem jest aby wielofazowe materiały elektrodowe składały się z faz wywierających taki sam kierunkowy wpływ katalityczny lub inhibitujący.

Materiały kompozytowe są również stosowane jako powłoki poprawiające trwałość powierzchni metali pracujących w układach ślizgowych. Wprowadzenie do osnowy kompozytu takich cząstek jak np. MoS_2 , PTFE, grafit, mika, (nazywanych też suchymi środkami smarnymi) powoduje znaczne obniżenie współczynnika tarcia, zapewnia samosmarowość oraz pozwala uniknąć przegrzewania powierzchni elementów ciernych i ogranicza ich zużycie [40-42].

Ponadto, w latach 90-tych pojawiły się doniesienia literaturowe dotyczące osadzania kompozytów niklowych z mikrokapsułkami. Jest to najnowsza grupa powłok kompozytowych zawierająca wbudowaną ciecz w metalicznej osnowie. W celu uzyskania takiej powłoki do osnowy metalicznej wprowadza się mikrokapsułki zawierające kropelki cieczy w otoczce polimerowej, która ulegając rozerwaniu, stopniowo uwalnia olej, zapewniając smarowanie pracującego elementu i zmniejszenie tarcia [43].

Ścieranie się i przegrzewanie powierzchni elementów ciernych to dwa z najczęściej spotykanych powodów uszkodzeń elementów pracujących w podwyższonej temperaturze i agresywnym środowisku. Problem ten znany jest na przykład w przemyśle: metalurgicznym, elektrycznym, samolotowym, kosmicznym czy petrochemicznym. Stąd, celowym jest poszukiwanie nowych materiałów i sposobów ich otrzymywania charakteryzujących się dobrymi parametrami tribologicznymi i jednocześnie dobrą odpornością na korozję i utlenianie. Wyniki przedstawione w pracach [44-55] wykazały, że materiały bazujące na krzemkach metali przejściowych (między innymi: $MoSi_2$, Ti_5Si_3 , Cr_3Si) charakteryzują się

bardzo dobrymi własnościami tribologicznymi w podwyższonej temperaturze. Stwierdzono, że krzemki metali przejściowych charakteryzują się wysoką twardością z powodu dominującego silnego wiązania kowalencyjnego tworząc w ten sposób nową klasę materiałów pracujących w podwyższonych temperaturach. Ponadto, krzemki metali przejściowych charakteryzują się innymi unikalnymi własnościami. Można tu wymienić: wysoki punkt topnienia, niską gęstość oraz doskonałą odporność na pełzanie w podwyższonej temperaturze [44-55].

Dotychczas wykazano, że materiały kompozytowe o wielofazowym składzie bazujące na krzemkach metali przejściowych charakteryzują się bardzo dobrą odpornością na korozję i utlenianie w podwyższonej temperaturze lub środowiskach agresywnych [44-48]. Stąd, jedną z ważniejszych właściwości takich krzemków jak: Ni_3Si , Ni_5Si_2 , Ni_2Si , Ni_3Si_2 , NiSi jest chemiczna odporność przy wysokich temperaturach, która pozwala stosować tego typu materiały w urządzeniach chemicznych i reaktorach. Jednakże z drugiej strony poważną wadą tych materiałów jest stosunkowo duża kruchość w temperaturze pokojowej i niedostateczna wytrzymałość w temperaturze podwyższonej. Powyższe wady poważnie hamują zastosowanie tych materiałów zarówno jako materiałów litych jak i nakładanych jako powłoki [44-48].

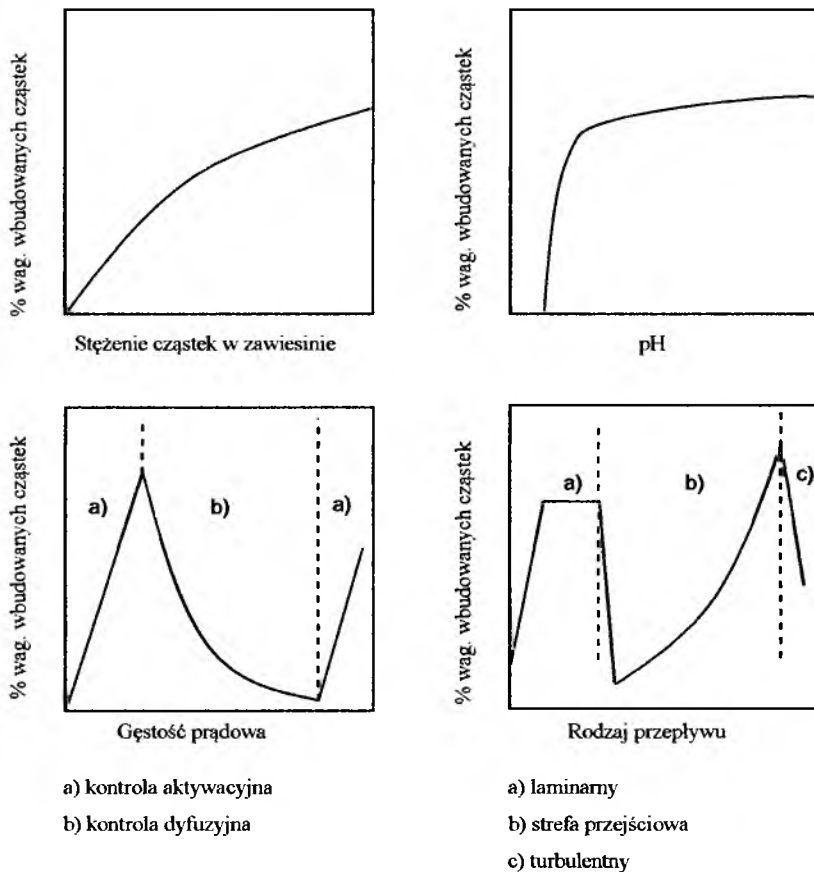
W ostatnich latach, zwiększyło się zainteresowanie krzemkiem molibdenu MoSi_2 w przemyśle samolotowym i kosmicznym, głównie z powodu jego niskiej gęstości ($6,24 \text{ g cm}^{-3}$), dobrej wytrzymałości mechanicznej w wysokiej temperaturze i doskonałej odporności na utlenianie [56-60]. MoSi_2 można otrzymać drogą metalurgii proszków przez mechaniczne stopowanie MA (Mechanical Alloying), lub metodą wybuchową. Wykorzystuje się także metody SHS (Self-propagating High-temperature Synthesis) i CVD (Chemical Vapor Deposition) [61-63]. Jednak, aby otrzymać pożądane produkty, wyżej wymienione procesy wymagają dużego nakładu energii i długich czasów ujednaradniania.

Należy dodać, że generalnie układy trójskładnikowe krzemków metali przejściowych posiadają lepszą wytrzymałość niż układy binarne przy praktycznie niezmienionej twardości [64]. W porównaniu z dwuskładnikowymi krzemkami molibdenu (np. MoSi_2 i Mo_5Si_3), trójskładnikowy krzemek molibdenu $\text{Mo}_2\text{Ni}_3\text{Si}$, o strukturze fazy Lavesa hP12 , znacznie poprawia odporność na ścieranie materiału [46, 47]. W pracy [44] powłoka kompozytowa, $\text{Mo}_2\text{Ni}_3\text{Si}+\text{NiSi}$ została wytworzona metodą laserowego nakładania, a otrzymany materiał charakteryzował się bardzo dobrą odpornością na: ścieranie, korozję i utlenianie, utrzymując przy tym odpowiednią twardość i wytrzymałość materiału.

W wielu publikacjach omawiane są własności tribologiczne [65-69] azotku krzemu (Si_3N_4), oraz jego odporność na utlenianie [70-79] w wysokich temperaturach. Stwierdzono, że poprawę własności otrzymuje się tutaj przez wzmocnienie osnowy Si_3N_4 za pomocą submikronowych cząstek Mo_5Si_3 . Następnie tak przygotowaną powłokę kompozytową poddaje się powierzchniowemu utlenieniu w temperaturze 970 K w celu otrzymania MoO_3 , który powoduje zmniejszenie współczynnika tarcia podczas pracy w podwyższonej temperaturze [80-82].

2.2. Mechanizm elektrolitycznego otrzymywania powłok kompozytowych

Elektrolityczne powłoki kompozytowe są powłokami z metaliczną osnową w której rozproszone są metaliczne lub niemetaliczne cząstki. O właściwościach powłok kompozytowych decyduje rodzaj i struktura osnowy metalicznej, a także rodzaj i wielkość zabudowanych cząstek. Otrzymany materiał kompozytowy może charakteryzować się właściwościami wynikającymi nie tylko z indywidualnych cech składników kompozytu ale również właściwościami, które są wynikiem ich wzajemnych oddziaływań. Współosadzanie cząstek stałych z metalami jest jednak procesem bardzo złożonym i jego mechanizm nie został dotąd całkowicie wyjaśniony. Wynika to głównie z mnogości czynników wpływających na przebieg procesu np.: rozmiaru i ilości cząstek w kąpeli, szybkości mieszania, warunków prądowych osadzania a nawet sposobu ułożenia elektrod. Wpływ wybranych parametrów procesu osadzania na ilość zabudowanych cząstek stałych przedstawia rysunek 2.



Rys. 2. Wpływ parametrów procesu osadzania na ilość zabudowanego składnika kompozytu.
Rysunek wykonany na podstawie pracy J.P. Celis *et al.*, *Trans. Inst. Metal Finish.*, 1991; **69**: 133.

Odpowiednia kombinacja wszystkich parametrów osadzania prowadząca do otrzymania materiału o pożądanych właściwościach często zostaje osiągnięta metodą prób i błędów. Dokładniejsze poznanie procesu współosadzania cząstek stałych z metalami pozwoliłoby na optymalizację warunków osadzania powłok [83].

Od lat sześćdziesiątych ubiegłego stulecia podejmowano próby otrzymania różnego rodzaju powłok kompozytowych i przedstawiono zasadniczo trzy mechanizmy wyjaśniające proces współosadzania cząstek stałych z metalami: elektroforezę, mechaniczne zabudowanie cząstek i adsorpcję cząstek na katodzie. Mechanizm elektroforetyczny zaproponowany w 1962 roku przez Whithersa [84] polega na wykorzystaniu zjawiska ładowania się cząstek i ich migracji w polu elektrycznym w kierunku elektrody. Natomiast mechanizm powstawania powłoki kompozytowej zasugerowany w 1964 roku przez Martina [85] jest związany z ruchem zawiesiny pod wpływem mieszania kąpieli, przy czym cząstki ciała stałego uderzają o katodę i są wbudowane na skutek osadzania się osnowy. Stąd, w zależności od szybkości mieszania mniej lub więcej cząstek zostaje zabudowanych do materiału osnowy. Czynnikiem

decydującym jest tutaj czas kontaktu cząstek z katodą oraz szybkość osadzania się metalu osnowy. W 1967 roku Brandes [86] zaproponował mechanizm adsorpcyjny powstawania powłoki kompozytowej gdzie współosadzanie cząstek stałych z metalami wynika z sił przyciągania Van der Waalsa działających pomiędzy cząstkami a powierzchnią katody. Zaadsorbowane cząstki zostają zabudowane w rosnącą osnowę metaliczną. Mechanizm ten został rozszerzony o zjawiska adsorpcji jonów osnowy na powierzchni cząstek proszków zdyspergowanych w kąpeli galwanicznej. Przyjmuje się, że w tym przypadku na powierzchni ciała stałego tworzy się powierzchniowy, adsorpcyjny kompleks aktywny, obdarzony ładunkiem zaadsorbowanego jonu. Taki kompleks migruje w polu elektrycznym w kierunku elektrody i po rozładowaniu jonów ułatwia zabudowanie cząstek stałych w osnowie.

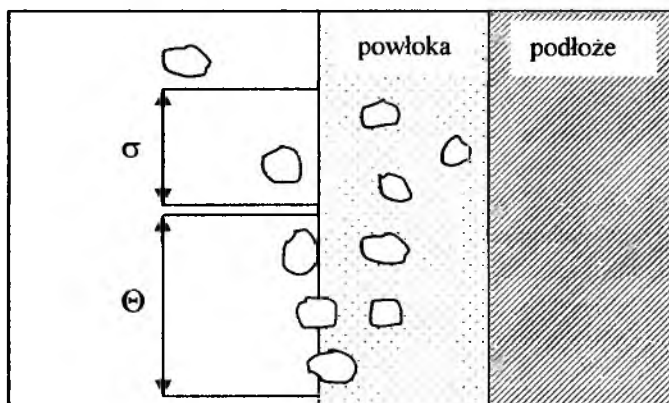
Rosnące zainteresowanie rozwojem technologii otrzymywania powłok kompozytowych o określonych parametrach użytkowych sprawia, że ciągle pojawiają się nowe opracowania dotyczące matematycznych modeli osadzania tych powłok.

Jeden z pierwszych modeli współosadzania cząstek stałych z metalami opracowali Saifullin i Kahlilova [87]. Zaproponowali oni wzór pozwalający obliczyć skład procentowy powłoki kompozytowej niezależnie od mechanizmu jej osadzania. Według tego wzoru zawartość procentowa zabudowanych cząstek stałych jest proporcjonalna do ich stężenia w roztworze. Obliczenia te są oparte na założeniu, że stężenie cząstek w powłoce kompozytowej jest takie samo jak w przestrzeni przykatodowej. Ponadto przyjęto, że stężenie cząstek w przestrzeni przykatodowej jest równe stężeniu w głębi roztworu, co według obecnego stanu wiedzy jest założeniem błędnym.

Bazzard i Boden [88] opracowali stosunkowo prosty model współosadzania cząstek stałych, którego główne założenia można streścić następująco: (i) cząstki zdyspergowane w kąpeli galwanicznej, poddawanej mieszaniu, ciągle zderzają się z katodą, (ii) cząstki pozostające przy powierzchni katody przez pewien czas zostają pokryte cienką warstwą osadzanego metalu a następnie zabudowane w strukturę powłoki, (iii) głównym czynnikiem odpowiedzialnym za proces współosadzania jest częstotliwość zderzeń pomiędzy cząstkami stałymi a katodą, (iv) procentowa zawartość cząstek zabudowanych w powłoce zależy od gęstości prądu osadzania, czasu trwania procesu i od promienia zabudowywanych cząstek. Jednak w modelu tym nie był rozważany wpływ pozostałych parametrów procesu osadzania takich jak: pH, temperatura, skład kąpeli i warunki hydrodynamiczne. Ponadto, nie uwzględniono wzajemnych oddziaływań zdyspergowanych cząstek oraz rozkładu ich rzeczywistych wielkości.

Bazzard i Boden badając proces współosadzania cząstek chromu z niklem [88] stwierdzili, że: głównym czynnikiem determinującym skład powłoki kompozytowej jest ilość cząstek stałych w zawiesinie, a wzrost gęstości prądowej powyżej 10 A dm^{-2} nie wpływa zasadniczo na proces współosadzania. Autorzy pracy stwierdzili również, że wzrost osadzanej powłoki kompozytowej ma charakter dendrytyczny.

Ważnym etapem w poznaniu procesu współosadzania cząstek stałych było opracowanie modelu Guglielmiego [89]. Zaproponował on model oparty na adsorpcji dwuetapowej. Pierwszy etap to adsorpcja "luźna" σ , mająca głównie charakter fizyczny, polega ona na tym, że na powierzchni katody tworzy się warstwa swobodnie zaadsorbowanych cząstek o stosunkowo wysokim stopniu pokrycia. Natomiast, drugi etap to adsorpcja "silna" Θ , mająca charakter elektrochemiczny, związana z występowaniem pola elektrycznego. Cząstki związane silnie z katodą zostają następnie zabudowane w strukturę powłoki. Obydwa etapy adsorpcji występują jednocześnie, a ich udział w powstawaniu powłoki jest przypadkowo rozłożony na całej powierzchni elektrody (Rys. 3).



Rys. 3. Mechanizm współosadzania cząstek stałych bazujący na dwuetapowej adsorpcji zaproponowany przez Guglielmiego. Rysunek wykonany na podstawie pracy J.P. Celis *et al.*, *Trans. Inst. Metal Finish.*, 1991; **69**: 133.

W celu matematycznego opisanie pierwszego etapu tj. procesu adsorpcji "luźnej", Guglielmi zaproponował teorię Langmuira, kierując się podobieństwem pomiędzy izotermą adsorpcji Langmuira a przebiegiem zależności ilości cząstek zabudowanych w osnowie powłoki od ilości cząstek zdyspergowanych w kąpiel. Natomiast szybkość drugiego etapu tj. procesu adsorpcji "silnej", opisał jako funkcję stopnia pokrycia katody zaadsorbowanymi w pierwszym etapie cząstkami oraz pola elektrycznego.

Model Guglielmiego weryfikowano w badaniach procesu osadzania powłok Ni+SiC, Ni+TiO₂ czy Ni+Al₂O₃ [90]. Wyniki części z tych badań pozostają jednak w sprzeczności z modelem. Należy zaznaczyć, że zastosowanie izoterm Langmuira do opisu adsorpcji "luźnej" jest słuszne jedynie w przypadku adsorpcji cząsteczek (molekuł), natomiast nie sprawdza się w przypadku współosadzania dużych cząstek stałych. W modelu Guglielmiego nie uwzględniono także wpływu warunków hydrodynamicznych w elektrolizerze na proces tworzenia powłoki kompozytowej.

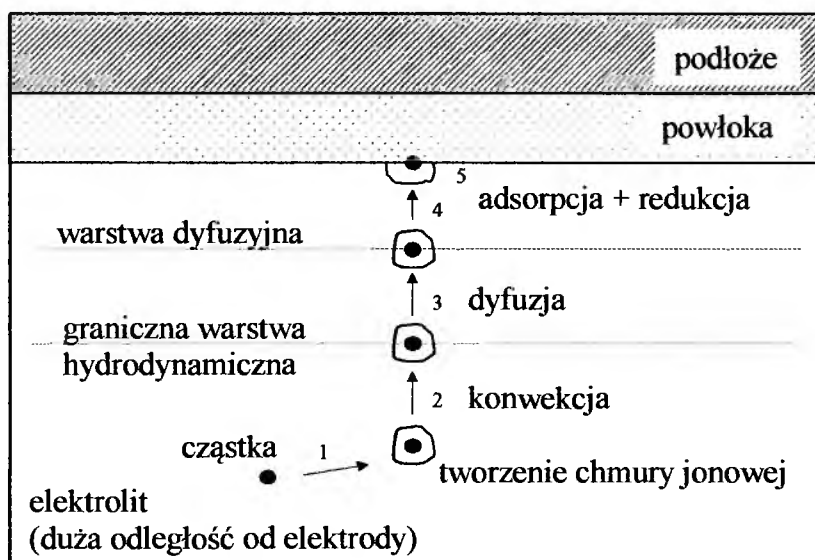
Analiza danych literaturowych [91-96] pokazuje, że tylko nieliczne prace rozpatrują rolę warunków hydrodynamicznych w tworzeniu powłok dyspersyjnych, podczas gdy za transport cząstek w kierunku powierzchni katody i za ich jednorodne rozmieszczenie w całej objętości zawiesiny odpowiedzialne są warunki mieszania kąpieli. Przy zbyt słabym lub zbyt intensywnym mieszaniu, zawiesina może być niejednorodna pod względem zawartości substancji dyspergowanej. Cząstki na skutek sedimentacji lub działania siły odśrodkowej mogą gromadzić się na dnie lub powierzchni kąpieli i ich efektywne stężenie w zawiesinie może się obniżyć. Stąd, otrzymana powłoka będzie zawierać mniejszą ilość współosadzonych cząstek. Obecnie przyjmuje się, że uwzględnianie parametrów hydrodynamicznych w procesie osadzania powłok kompozytowych jest jednym z ważniejszych elementów decydujących o możliwości uzyskania powłok dyspersyjnych oraz o ilości wbudowanych cząstek stałych.

Kolejny ważny krok w poznaniu procesu współosadzania cząstek stałych z metalami został dokonany przez Celisa, Roosa i Buelensa [97]. Opracowany przez nich model zawiera zależności matematyczne pozwalające określić ilość zabudowanych cząstek jako funkcję gęstości prądu osadzania dla konkretnego układu metal-cząstki zdyspergowane. Zaproponowany model opiera się na dwóch hipotezach: i) na powierzchni cząstek zdyspergowanych w kąpieli galwanicznej powstaje warstwa zaadsorbowanych jonów metalu, ii) redukcja części zaadsorbowanych jonów na powierzchni katody pozwala na efektywne zabudowanie cząstek do metalicznej osnowy.

W modelu tym analizuje się proces transportu cząstek stałych z głębi roztworu do powierzchni katody. Współosadzanie dokonuje się w pięciu etapach (Rys. 4):

- utworzenie się "chmury jonowej" wokół każdej cząstki w głębi roztworu
- transport konwekcyjny cząstek z zaadsorbowanymi jonami w kierunku granicznego obszaru hydrodynamicznego
- transport dyfuzyjny cząstek do powierzchni katody

- adsorpcja oraz redukcja elektroaktywnych jonów, zarówno wolnych jak i zaadsorbowanych na cząstkach stałych, na katodzie
- „pochwycenie” cząstek w metalicznej osnowie, po częściowej redukcji jonów zaadsorbowanych na cząstkach stałych.



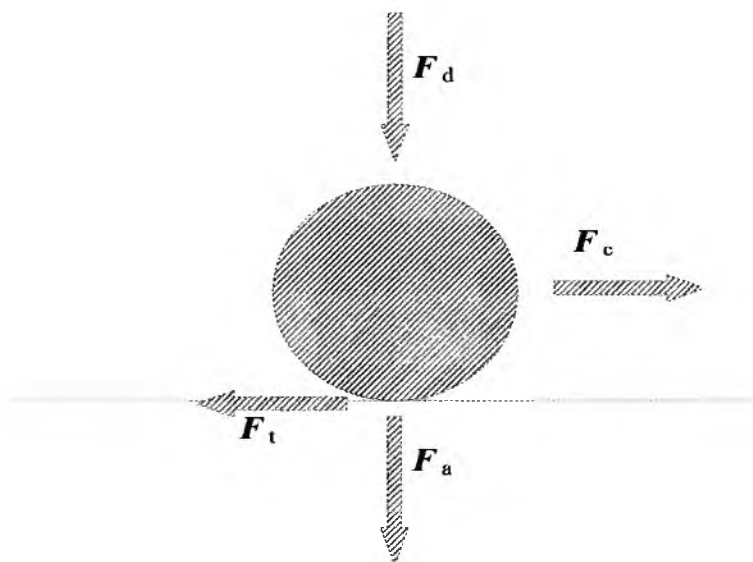
Rys. 4. Pięcioetapowy proces współosadzania cząstek stałych według modelu Celisa, Roosa i Buelensa. Rysunek wykonany na podstawie pracy J.P. Celis *et al.*, *Trans. Inst. Metal Finish.*, 1991; 69: 133.

Należy dodać iż zaproponowany model oparty jest na analizie statystycznej i oferuje możliwość ilościowego opisu procesu współosadzania. Poprawność modelu weryfikowano w badaniach procesu osadzania powłok $\text{Cu}+\text{Al}_2\text{O}_3$ z kąpeli siarczanowej, uzyskując dobrą zgodność otrzymanych wyników z przewidywaniami teoretycznymi.

Valdes i Cheh [98] stwierdzili, że w procesie współosadzania cząstek stałych istotną rolę odgrywa nadpotencjał przeniesienia ładunku, co już wcześniej sygnalizowali Celis i Roos [90]. Proces redukcji jonów metalu zaadsorbowanych na cząstkach stanowi źródło oddziaływań cząstka-elektroda, odpowiedzialnych za proces ich zabudowania. W zaproponowanym modelu założono, że siła działająca na zdyspergowane w roztworze cząstki stałe jest wprost proporcjonalna do gradientu stężenia elektrolitu oraz przyłożonego pola elektrycznego. Model ten przewiduje maksimum ilości zabudowanych cząstek przy pewnej granicznej gęstości prądowej. Zatem, początkowo zawartość wprowadzonego składnika kompozytu rośnie ze wzrostem gęstości prądu osadzania, a po osiągnięciu maksimum spada. Główną zaletą tego opracowania jest wyjaśnienie roli nadpotencjału aktywacyjnego w

procesie współosadzania cząstek stałych a także wyjaśnienie udziału sił elektrochemicznych i hydrodynamicznych działających na cząstkę poruszającą się w stronę katody [83, 91].

W 1992 roku Fransaer, Celis i Roos opracowali kolejny model współosadzania cząstek stałych z metalami, oparty na szczegółowej analizie trajektorii cząstki poruszającej się w stronę katody i uwzględniający wszystkie oddziaływania cząstka-elektroda oraz siły hydrodynamiczne [99]. Autorzy oparli swoje rozważania o wyniki obserwacji procesu osadzania układu Ni+SiC na wirującej elektrodzie dyskowej i wnioskowali, że w przypadku zastosowania bardzo drobnych cząstek SiC i małej szybkości obrotowej elektrody (poniżej pewnej wartości krytycznej), stężenie zabudowanych cząstek rośnie ze wzrostem szybkości obrotowej. Można więc przyjąć, że w tych warunkach większość cząstek, które zetkną się z katodą zostaną zabudowane w metaliczną osnowę. Natomiast w przypadku osadzania większych cząstek stałych i przy dużej prędkości obrotowej rośnie udział siły poślizgu F_c , wywołanej przez ruch elektrolitu, działającej równolegle do powierzchni elektrody i powodującej usunięcie cząstek z jej powierzchni. Zatem w tym przypadku nie wszystkie cząstki docierające do katody zostają zabudowane. Należy dodać, że cząstki które dotarły do powierzchni katody poddane są działaniom różnych sił, oddziałujących zarówno prostopadle do powierzchni elektrody, takich jak hydrodynamiczna siła dociskowa F_d i siła adhezji F_a , jak i oddziałujących równolegle, czyli sile tarcia F_t oraz hydrodynamicznej sile poślizgu cząstki F_c (Rys. 5).



Rys. 5. Siły działające na sferyczną cząstkę leżącą na płaskiej powierzchni. F_t - siła tarcia pomiędzy stykającymi się powierzchniami, F_d - hydrodynamiczna siła dociskająca cząstkę do powierzchni elektrody, F_c - hydrodynamiczna siła poślizgu cząstki, która rośnie wraz ze wzrostem średnicy cząstek i szybkości mieszania kąpieli, F_a - siła adhezji. Rysunek wykonany na podstawie pracy J.P. Celis *et al.*, *Trans. Inst. Metal Finish.*, 1997; 75: 118.

W omawianym modelu zakładając stałą siłę adhezji pomiędzy danym typem cząstek i elektrodą przyjęto, że cząstki utrzymują się na elektrodzie tak długo jak długo spełniony jest warunek:

$$F_c \leq k F_t \quad (3)$$

gdzie : k - współczynnika tarcia statycznego.

Zatem, jeśli hydrodynamiczna siła poślizgu cząstki będzie większa od iloczynu współczynnika tarcia statycznego i siły tarcia to cząstka zostanie usunięta z powierzchni elektrody. Uwzględnienie wszystkich oddziaływań cząstka-elektroda, zależących od takich parametrów jak: prędkość obrotowa elektrody, miejsce współosadzania na katodzie, wielkość i gęstość właściwa cząstek, prowadzi do otrzymania szeregu skomplikowanych równań opisujących trajektorię cząstki i określających możliwość jej zabudowania w warstwę osadzanego metalu [100-101].

Dalsze badania prowadzone w celu udoskonalenia istniejących teorii współosadzania cząstek stałych powinny, przede wszystkim, dążyć do szczegółowego wyjaśnienia wpływu parametrów osadzania na proces zabudowywania cząstki w osnowie, a także do określenia roli zarówno sił działających na cząstkę znajdującą się w bezpośrednim sąsiedztwie elektrody jak i substancji towarzyszących, dodawanych do kąpeli galwanicznej, zwanych promotorami współosadzania [83].

2.3. Otrzymywanie i własności elektrolitycznych powłok kompozytowych na osnowie niklu

Literatura na temat elektrolitycznego otrzymywania powłok kompozytowych jest dość bogata, a ostatnie opracowanie przeglądowe [102] zwraca szczególną uwagę na wiele aspektów dotyczących rodzaju osnowy i zabudowanych składników. Jako materiał osnowy najczęściej proponuje się: nikiel [103-107], miedź [108-111], kobalt [112, 113], srebro [114]. Metale te posiadają wiele funkcjonalnych cech takich jak: dobra odporność na ścieranie, dobre właściwości smarne, podwyższona twardość oraz dobra odporność korozyjna [103-114]. Natomiast szczególne interesujące jako materiały elektrodowe wydają się być metale przejściowe z grupy żelazowców, a zwłaszcza nikiel, który charakteryzuje się dobrą odpornością korozyjną podczas pracy w agresywnych środowiskach i wysoką aktywnością katalityczną w wielu procesach elektrochemicznych, zwłaszcza w procesie elektrowydzielania

wodoru. Istotnym jest, że nikiel w podwyższonych temperaturach łatwo tworzy związki typu Ni_xM_y z różnymi pierwiastkami, na przykład z B, Si, Al, Ti, które przy dalszym wzroście temperatury wykazują dużą stabilność i polepszają właściwości powłoki.

Powłoki kompozytowe na osnowie niklu osadza się galwanicznie z kąpieli typu Watta, sulfaminianowej lub fluoroboranowej. Są to kąpiele, które po uzupełnieniu o wybraną fazę dyspersyjną z powodzeniem mogą być zastosowane do nakładania galwanicznych powłok kompozytowych.

Najczęściej stosowanymi fazami dyspersyjnymi dla osnowy niklowej są pierwiastki niemetaliczne bor, diament, krzem oraz takie związki chemiczne jak azotki, tlenki, węgliki. Wzrost odporności na korozję powłoki niklowej można osiągnąć poprzez wbudowanie cząstek takich związków jak: Al_2O_3 , Cr_2O_3 , SiC, Si_3N_4 i CrO_3 . Ponadto, w pracy [115] autorzy stwierdzili, że obecność dyspersyjnej fazy Si_3N_4 w osnowie niklowej eliminuje zjawisko korozji wżerowej. Stwierdzono także, że powłoki z wyżej wymienionymi wtrąceniami charakteryzują się dużą odpornością na: ścieranie, wysoką temperaturę, media chemiczne jak również podwyższoną twardością.

Właściwości powłok kompozytowych na osnowie niklu można znacznie polepszyć dzięki wtrąceniom diamentu, talku, popiołów, B_2O_3 , BN, B_4C , SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 . Obszarem zastosowań tego typu powłok kompozytowych są: części przekładni, turbin, implanty stosowane w medycynie, łożyska, osprzęt złączeniowy (śruby i nakrętki pracujące w chemicznie agresywnych środowiskach), przekładnie ślimakowe, tarcze hamulcowe, tłoki itp. [116-129].

Powłoki Ni+SiC są powszechnie wykorzystywane w przemyśle maszynowym i motoryzacyjnym do pokrywania elementów układów hamulcowych, pracujących w warunkach intensywnego zużycia. Otrzymywanie elektrolityczne takich powłok daje możliwość sterowania ich własnościami poprzez odpowiedni dobór parametrów procesu osadzania. Stąd też, proces elektroosadzania powłok Ni+SiC (oraz podobnych), jak też charakterystyka ich właściwości jest przedmiotem licznych badań i publikacji [40, 48, 116-121].

Ciekawą grupę materiałów kompozytowych stanowią powłoki niklowe zawierające bor. Medelene i in.[130] badali mikrostrukturę, odporność korozyjną oraz mechaniczne i fizyczne właściwości m.in. powłok Ni-B osadzanych z elektrolitu zawierającego sacharynę. Niemetaliczne wtrącenia na powierzchni wpływają zarówno na korozyjne zachowanie się powłoki jak i na jej właściwości mechaniczne i fizyczne. Stopy Ni-B z kąpieli

amidosulfonianowej osadzali Zvyagintsev i in. [131]. Autorzy stwierdzili, że obecność boru w powłoce niklowej obniża dyfuzyjne przemieszczanie się atomów i wakansji w sieci krystalograficznej podwyższając odporność na deformację plastyczną i zmniejszając rozmiary kryształitów podczas elektrokrystalizacji. Ponadto, powłoki te charakteryzowały się bardziej gładką powierzchnią niż czyste powłoki niklowe. Jednym z zastosowań tego typu powłok jest zastąpienie metali szlachetnych (Au, Ag, Pd, i ich stopów) w produkcji półprzewodników i płytek obwodów drukowanych.

W kompozytowych powłokach elektrolitycznych Ni+B, po wygrzaniu w podwyższonej temperaturze, powstają borki Ni_3B , Ni_2B i NiB , które charakteryzuje duża twardość i odporność termiczna. Temperatura topnienia borków niklu zmienia się od 1750 K (dla Ni_3B) do 2135 K (dla NiB) a ich twardość od 11,7 GPa do 15,5 GPa. Ponadto, rozważa się możliwość zastosowania powłok Ni+B do urządzeń pracujących w warunkach dużej ścieralności, gdyż są 5 do 6 razy bardziej odporne na ścieranie od stali martenzytycznej. Natomiast ich odporność na korozję w 3% roztworze NaCl jest niewiele mniejsza niż czystego niklu.

Należy podkreślić, że elektrolityczne powłoki kompozytowe znajdują także szerokie zastosowanie w elektrokatalizie, przy czym, charakterystyka elektrochemiczna powłok kompozytowych stanowi w inżynierii materiałowej stosunkowo nowy problem naukowy. Składnikami takich powłok mogą być siarczki, tlenki, wodorotlenki i inne związki wykazujące właściwości katalityczne.

Ten interesujący kierunek badań podjęli Miao i Piron [2], którzy badali właściwości elektrolitycznych powłok kompozytowych zawierających proszki niklu, kobaltu i żelaza w osnowie niklowej w procesie wydzielania wodoru. Aktywność w tym procesie, której miarą był nadpotencjał wydzielania wodoru przy stałej wartości prądu katodowego 100 mA cm^{-2} , była dużo wyższa w porównaniu do elektrody niklowej. Badania metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej wykazały, że podwyższona aktywność jest głównie wynikiem rozwiniętej powierzchni elektrody.

Literatura podaje również przykłady zastosowań krystalicznych i amorficznych powłok niklowych zawierających fosfor lub siarkę, jak też stopów i kompozytów na bazie niklu, jako materiałów elektrodowych do elektrolizy wody [132-142]. Należy tu podkreślić, że wśród elektrolitycznych powłok kompozytowych szczególne znaczenie mają te, które jako składnik kompozytu posiadają wbudowany proszek metalu, którego nie można elektrolitycznie, w prosty sposób, wydzielić z roztworów wodnych. Do takich metali należą np.: wolfram, tytan,

molibden, aluminium. Ten kierunek badań został podjęty w Instytucie Nauki o Materiałach Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach. W ramach przeprowadzonych prac określono warunki elektrolitycznego otrzymywania powłok na osnowie niklu zawierających wanad [143, 144], tytan [145-154], wolfram [155-158], kobalt [159-164] oraz aluminium [165-177]. Ponadto, przeprowadzono charakterystykę fizykochemiczną (również po obróbce cieplnej) a następnie zbadano ich przydatność jako materiałów elektrodowych w procesie wydzielania wodoru i jako powłok ochronnych w środowisku alkalicznym.

Z przeprowadzonego przeglądu literaturowego wynika jednoznacznie, że nie otrzymywano dotychczas powłok kompozytowych zawierających obok proszku metalu *d*-elektronowego wbudowany drugi składnik kompozytu - proszek niemetalu *p*-elektronowego. Taki skład jakościowy powłoki daje możliwość selektywnego ługowania niemetalu *p*-elektronowego z niklowej osnowy kompozytu, a także umożliwia utworzenie po obróbce cieplnej mieszaniny faz międzymetalicznych o nieznanej dotychczas aktywności w procesach elektrochemicznych.

W pracach [178-188] autor niniejszej rozprawy przedstawił wyniki badań dotyczące procesu otrzymywania powłok kompozytowych na osnowie niklu zawierających molibden lub molibden i krzem. Określono wpływ niektórych parametrów procesu osadzania, takich jak zawartość proszku metalicznego i niemetalicznego w kąpeli galwanicznej oraz gęstość prądu i ładunku osadzania na ilość zabudowanego składnika kompozytu, wydajność prądową czy grubość powłoki. Stwierdzono, że ilość zabudowanego proszku rośnie ze wzrostem zawartości proszku w kąpeli, natomiast maleje ze wzrostem gęstości prądu osadzania. Określono również przydatność otrzymanych powłok kompozytowych Ni+Mo oraz Ni+Mo+Si jako materiałów katodowych i anodowych do alkalicznej elektrolizy wody, poprzez wykonanie badań elektrochemicznych w procesie wydzielania wodoru i tlenu, w zależności od rodzaju zabudowanego składnika kompozytu. Na podstawie przebiegu krzywych polaryzacji i wyznaczonych parametrów równania Tafela oraz na podstawie przeprowadzonych badań metodą EIS stwierdzono, że już niewielka ilość proszku metalicznego wprowadzonego do osnowy niklowej powoduje wzrost szybkości wydzielania wodoru i tlenu na powłokach kompozytowych w porównaniu do powłoki niklowej. Potwierdzają to między innymi wyższe wartości prądu wymiany, jak i niższe wartości nadpotencjału wydzielania wodoru i tlenu przy stałej, wybranej wartości gęstości prądu katodowego i anodowego. Ponadto, porównując powłoki Ni+Mo oraz Ni+Mo+Si stwierdzono, że powłoki Ni+Mo+Si wykazują większą aktywność w procesie wydzielania

wodoru i tlenu niż powłoki Ni+Mo. Pokazano również, że zwiększona aktywność tego typu materiałów elektrodowych spowodowana jest głównie zwiększeniem się elektrochemicznie aktywnej powierzchni elektrody.

Autor niniejszej rozprawy brał udział w badaniach dotyczących odporności korozyjnej powłok Ni+Mo+Si poddanych obróbce cieplnej w atmosferze argonu [189-191]. Ponadto, uczestniczył w badaniach własności sprężystych elektrolitycznych powłok kompozytowych Ni oraz Ni+Mo, które zostały wyznaczone nieniszczącą metodą polegającą na pomiarze częstotliwości drgań swobodnych próbki (odkształcenie rzędu 10^{-5}), pobudzonej do drgań poprzecznych za pomocą zewnętrznego pola elektrycznego [192-194]. Z otrzymanych tą metodą wyników można wnioskować, iż obecność molibdenu w osnowie niklowej powoduje znaczny spadek wartości modułu sprężystości powłok E_f . Okazuje się, że wartość E_f powłoki niklowej jest ponad trzykrotnie większa od wartości E_f powłoki Ni+Mo z 9 %wag. molibdenu. Ponadto, wzrost zawartości molibdenu w powłoce powoduje dalszy spadek wartości E_f . Zależność ta tłumaczona jest tym, iż współosadzanie cząstek molibdenu z jonami niklowymi powoduje wzrost porowatości powłoki, co znacznie obniża jej odporność na odkształcenie.

3. GENEZA I CEL PRACY

Z przeprowadzonego przeglądu literaturowego wynika jednoznacznie, że nie otrzymywano dotychczas hybrydowych powłok kompozytowych zawierających oprócz proszku metalu $3d$ -elektronowego wbudowany drugi składnik kompozytu - proszek niemetalu $3p$ -elektronowego. W szczególności interesujące mogą tu być powłoki zawierające jednocześnie w swoim składzie jako aktywator metal $3d$ -elektronowy i jako modyfikator powierzchni niemetal $3p$ -elektronowy wbudowane do osnowy niklowej.

Przyjęto, że równoczesna obecność w osnowie niklowej niemetalu $3p$ - i metalu $3d$ -elektronowego pozwoli otrzymać elektrolityczne, trójskładnikowe powłoki kompozytowe, o właściwościach różnych od ich składników. Należy zauważyć, że taki skład jakościowy powłoki, daje możliwość selektywnego wylugowania niemetalu $3p$ -elektronowego z niklowej osnowy kompozytu tworząc materiał elektrodowy o znacznej elektrochemicznie aktywnej powierzchni. Ponadto założono, że aktywator, modyfikator i osnowa charakteryzują się powinowactwem chemicznym zdolnym utworzyć, podczas obróbki cieplnej, fazy międzymetaliczne charakteryzujące się dobrymi właściwościami w procesie ochrony korozyjnej materiału podłoża.

Niniejsza praca stanowi próbę wyjaśnienia roli wbudowanego niemetalu w kształtowaniu aktywności elektrochemicznej powłok. Dotychczas nie badano również zachowania się tego typu materiałów w procesie elektrolitycznego wydzielania wodoru i tlenu a także nie przeprowadzono charakterystyki pod kątem odporności korozyjnej.

Uwzględniając możliwość zastosowania powłok kompozytowych jako materiałów elektrodowych, spośród aktywatorów metali $3d$ -elektronowych, najbardziej interesującym składnikiem kompozytu dla celów elektrokatalitycznych jest molibden. Jest on najczęściej stosowanym metalem $3d$ -elektronowym, posiadającym właściwości katalityczne, w procesie wydzielania wodoru. Natomiast $3p$ -elektronowy krzem jak i tlenki krzemu w wyniku powierzchniowego ługowania w środowisku alkalicznym mogą wpływać, czynnikiem rozwinięcia powierzchni materiału elektrody, na aktywność elektrochemiczną powłok w procesie wydzielania gazów. Ponadto krzem podczas obróbki cieplnej może utworzyć z innymi składnikami kompozytu nowe fazy, które mogą wpłynąć na odpornością korozyjną powłoki.

W niniejszej pracy przyjęto zatem hipotezę, że obecność proszków krzemu i molibdenu w powłoce kompozytowej na osnowie niklu oraz obróbka cieplna tych powłok wpływa na poprawę własności elektrochemicznych w porównaniu z własnościami powłoki niklowej.

Natomiast celem pracy jest otrzymanie metodą elektrolityczną powłok kompozytowych na osnowie niklu zawierających molibden lub molibden i krzem oraz określenie wpływu obecności składników kompozytu na elektrochemiczną charakterystykę badanego materiału w procesie wydzielania gazów oraz na odporność korozyjną w środowisku alkalicznym.

Cel pracy będzie realizowany poprzez:

- otrzymanie dwu- i trój- składnikowych powłok kompozytowych drogą elektrolitycznego osadzania niklu z kąpeli zawierającej zawiesinę proszków molibdenu lub molibdenu i krzemu,
- przeprowadzenie charakterystyki morfologii powierzchni oraz określenie składu fazowego i chemicznego otrzymanych powłok kompozytowych,
- przeprowadzenie obróbki cieplnej otrzymanych powłok i uzyskanie tą drogą nowych materiałów zawierających roztwory stałe i/lub fazy międzymetaliczne,
- ocenę odporności korozyjnej powłok w środowisku alkalicznym po obróbce cieplnej,
- ocenę aktywności elektrochemicznej powłok kompozytowych w procesie wydzielania wodoru i tlenu w zależności od obecności aktywatora oraz modyfikatora powierzchni powłoki, przy wykorzystaniu elektrochemicznych metod *dc* oraz *ac*.

4. METODY CHARAKTERYSTYKI WŁAŚCIWOŚCI FIZYKO-CHEMICZNYCH POWŁOK KOMPOZYTOWYCH

4.1. Rentgenowska jakościowa analiza fazowa

W celu scharakteryzowania materiału otrzymane powłoki kompozytowe zostały poddane rentgenowskiej jakościowej analizie fazowej. Metoda ta pozwala stwierdzić, jakie fazy występują w otrzymanych powłokach i zakwalifikować je do materiałów krystalicznych, nanokrystalicznych bądź amorficznych. Uzyskuje się również odpowiedź czy pierwiastki wykryte w analizie ilościowej tworzą związki chemiczne, fazy międzymetaliczne czy roztwory stałe.

Do badań rentgenowskich wykorzystano dyfraktometr firmy PHILIPS, którego budowa oparta jest na zasadzie ogniskowania promieniowania dyfrakcyjnego Bragga-Brentana. Stosowano promieniowanie lampy $\text{CuK}\alpha$. Warunki pracy lampy: $U = 40 \text{ kV}$, $I = 20 \text{ mA}$. Graficzną rejestrację refleksów dyfrakcyjnych prowadzono w zakresie kątowym $20^\circ < 2\theta < 90^\circ$. Szybkość licznika wynosiła 2° min^{-1} , szybkość przesuwu taśmy 20 mm min^{-1} , stała czasowa 1 s , a zakres gęstości impulsów $2 \times 10^3 \text{ imp s}^{-1}$.

Otrzymane dyfraktogramy posłużyły do przeprowadzenia identyfikacji jakościowej składu fazowego otrzymanych powłokach kompozytowych przy wykorzystaniu kart ICDD (International Centre for Diffraction Data 2000). Na podstawie wartości natężenia refleksów osnowy niklowej określano wartości gęstości biegunowej $p(hkl)$ i tendencję do występowania tekstury wzrostu w poszczególnych powłokach. Dodatkowo, do obliczeń wielkości kryształitów i zniekształceń sieciowych drugiego rodzaju $\langle \Delta a/a \rangle$ osnowy niklowej wykorzystano metodę Halla [195].

4.2. Rentgenowska spektrometria fluorescencyjna

Analizę składu chemicznego powłok Ni+Mo przeprowadzono metodą rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej. Metoda ta pozwala na jakościową i ilościową identyfikację preparatu i oparta jest na zjawisku wzbudzenia w analizowanym materiale charakterystycznego promieniowania pierwiastków wchodzących w jego skład. Badana próbka poddana jest działaniu promieni rentgenowskich, pod wpływem których zaczyna emitować wtórne promieniowanie fluorescencyjne analizowane w spektrometrze. Pomiar natężenia tego promieniowania pozwala określić zawartości danego pierwiastka w analizowanym materiale [195].

Badania wykonano przy wykorzystaniu przystawki do aparatu rentgenowskiego typu TUR-M62 z płaskim kryształem LiF oraz wzorców wykonanych ze sprasowanych i ujednorodnionych proszków niklu i molibdenu, przygotowanych we własnym zakresie. Podstawą obliczeń procentowej zawartości danego pierwiastka w badanym materiale jest tutaj ilość impulsów wyznaczona w stałym przedziale czasu, odnoszona do ilości impulsów wzorca.

4.3. Skaningowa mikroskopia elektronowa z analizą w mikroobszarach

Badania morfologii powierzchni powłok przeprowadzono na mikroskopie skaningowym JEOL JSM-6480 (obraz struktury rejestrowano przy napięciu przyspieszającym 15 kV) wyposażonym w system do mikroanalizy rentgenowskiej typu EDXS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy). EDXS jest jedną z technik analitycznych stosowanych w połączeniu z mikroskopią elektronową do wyznaczenia składu chemicznego badanego materiału. Technika ta wykorzystuje jeden z efektów oddziaływania wiązki elektronów z materiałem, jakim jest emisja charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego pierwiastków wchodzących w skład próbki. Głównym elementem takiego spektroskopu jest detektor krzemowy implantowany litem, który pracując w temperaturze ciekłego azotu pod wpływem padającego fotonu promieniowania rentgenowskiego wytwarza impuls elektryczny, o napięciu proporcjonalnym do energii tego fotonu. Impulsy te zliczane są w wielokanałowym liczniku. Zawartość poszczególnych pierwiastków obliczono stosując metodę analizy bezwzorcowej.

5. METODY ELEKTROCHEMICZNE W CHARAKTERYSTYCE POWŁOK KOMPOZYTOWYCH JAKO POWŁOK OCHRONNYCH I MATERIAŁÓW ELEKTRODOWYCH

5.1. Układ pomiarowy do badań elektrochemicznych

Badania elektrochemiczne powłok kompozytowych prowadzono w 5M roztworze KOH, w trójelektrodowym termostatowanym naczynku elektrolitycznym o pojemności 0,5 dm³. Elektrode roboczą stanowiła badana powłoka o powierzchni 1 cm², elektrodą odniesienia była elektroda tlenkowo-rtęciowa - Hg/HgO/6MKOH, połączona z roztworem poprzez kapilarę Luggina, umieszczoną w pobliżu elektrody badanej (w zakresie tej pracy wszystkie potencjały były wyznaczone względem tej właśnie elektrody odniesienia). Elektroda pomocniczą była siatka platynowa o powierzchni 1 dm². Pomiary prowadzono w temperaturze 298 K.

Badania elektrochemiczne powłok prowadzono przy pomocy skomputeryzowanego zestawu do badań elektrochemicznych AUTOLAB[®]/PGSTAT20 holenderskiej firmy ECO CHEMIE. Oprogramowanie zestawu składało się z dwóch modułów:

- GPES (General Purpose Electrochemical System) – programu przeznaczonego do badań elektrochemicznych metodami klasycznymi i do analizy wyników
- FRA (Frequency Response Analyser) – programu przeznaczonego do badań metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej i do analizy wyników.

Badania elektrochemiczne wymagające sekwencyjnej i ciągłej rejestracji, realizowano stosując programy (funkcja *Project*) stworzone na potrzeby tej pracy, które umożliwiały automatyczną współpracę pomiędzy modułami GPES i FRA.

Charakterystyka elektrochemiczna obejmowała: i) określenie przydatności badanych powłok kompozytowych (w stanie wyjściowym i po obróbkach cieplnych) jako katodowe bądź anodowe materiały elektrodowe oraz ii) ocenę odporności korozyjnej powłok kompozytowych przed jak i po obróbce cieplnej w 5M roztworze KOH

5.2. Elektrochemiczne metody *dc* w charakterystyce powłok kompozytowych

5.2.1. Warunki przeprowadzania badań wydzielania wodoru i tlenu na powłokach kompozytowych

Powłoki kompozytowe przed i po obróbce cieplnej badano w procesie elektrowydzielania wodoru i tlenu wykorzystując różne metody *dc*. Celem tych badań było porównanie aktywności elektrochemicznej powłok kompozytowych stosowanych jako katodowe lub anodowe materiały elektrodowe w procesie elektrolitycznego wydzielania gazów.

Otrzymane powłoki kompozytowe badano w procesie elektrowydzielania wodoru wykorzystując metodę galwanostatyczną. Każdy pomiar poprzedzony był 24 godziną aktywacją elektrody przy gęstości prądu katodowego $j = -320 \text{ mA cm}^{-2}$. Badanie polegało na polaryzacji materiału przy wybranej wartości gęstości prądu przez 60 sekund i zarejestrowaniu wartości potencjału elektrody po tym czasie. Pomiar przeprowadzono w 56 punktach, w zakresie gęstości prądowej od $j = -320 \text{ mA cm}^{-2}$ do $j = -0,1 \text{ } \mu\text{A cm}^{-2}$ (wartości gęstości prądu polaryzacji dobierano według skali logarytmicznej). Wszystkie przebiegi (56 punktów) w wyżej wymienionym zakresie gęstości prądowej, tworzyły jeden cykl. Cykl ten powtarzano trzykrotnie. Przed każdym cyklem następowała 30 minutowa polaryzacja elektrody przy gęstości prądowej $j = -320 \text{ mA cm}^{-2}$. Dzięki funkcji *Project* w oprogramowaniu AUTOLAB opisane pomiary galwanostatyczne zostały w pełni zautomatyzowane.

Powłoki kompozytowe badano także w procesie elektrowydzielania tlenu wykorzystując metody potencjodynamiczne: i) woltamperometrii liniowej oraz ii) woltamperometrii cyklicznej. Każdy pomiar poprzedzony był 24 godziną aktywacją elektrody przy potencjale $E = 800 \text{ mV}$ czemu towarzyszyło obfite wydzielanie tlenu. Badanie z wykorzystaniem woltamperometrii liniowej polegało na rejestracji quasi-stacjonarnych zależności $j = f(E)$ w zakresie potencjałów od $E = 450 \text{ mV}$ do $E = 750 \text{ mV}$ z szybkością $\nu = 0,1 \text{ mV s}^{-1}$. Cykl ten powtarzano trzykrotnie. Przed każdym cyklem następowała 30 minutowa polaryzacja elektrody przy potencjale $E = 800 \text{ mV}$. Natomiast metodą woltamperometrii cyklicznej rejestrowano krzywe polaryzacji $j = f(E)$ w zakresie potencjałów od $E = -200 \text{ mV}$ do $E = 800 \text{ mV}$ z szybkością $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

Zarejestrowane wyniki, były przedstawiane w układzie $\eta = f(\lg j)$ gdzie η jest nadpotencjałem wydzielania wodoru i tlenu określonym względem wartości potencjału

równowagowego tych procesów w 5M roztworze KOH, równemu odpowiednio $E = -930$ mV i $E = 303$ mV względem elektrody Hg/HgO/6MKOH [1, 16, 20]. Wartości nadpotencjału były korygowane o wartość potencjału jR_s (R_s - opór elektrolitu) określonego w oparciu o pomiary metodą EIS.

Z liniowych części wykresów $\eta = f(\lg j)$ i równania Tafela (6) wyznaczono parametry procesu katodowego i anodowego, charakteryzujące: mechanizm (współczynnik kierunkowy prostej b [V dec⁻¹]) i szybkość procesu (gęstość prądu wymiany j_0 [A cm⁻²]). Generalnie równanie Tafela przyjmuje postać:

- dla procesów katodowych

$$\eta = \frac{2,303RT}{\beta zF} \lg j_0 - \frac{2,303RT}{\beta zF} \lg j \quad (4)$$

- dla procesów anodowych

$$\eta = \frac{2,303RT}{(1-\beta)zF} \lg j_0 + \frac{2,303RT}{(1-\beta)zF} \lg j \quad (5)$$

lub zapisując prościej:

$$\eta = a + b \lg |j| \quad (6)$$

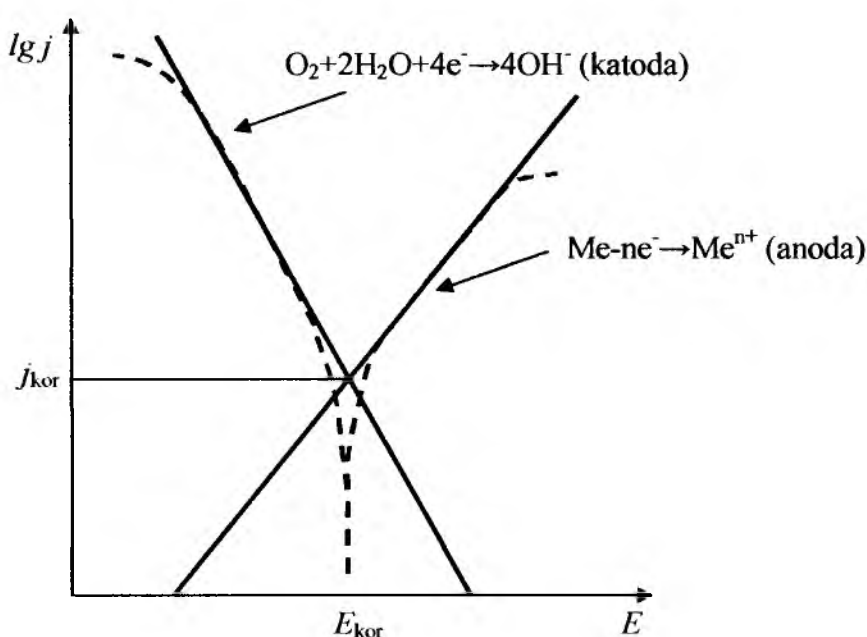
gdzie: β - współczynnik symetrii (przejścia elektronu), T - temperatura [K], R - stała gazowa (8,31 J mol⁻¹ K⁻¹), F - stała Faradaya (9,65×10⁴ C mol⁻¹), j_0 - gęstość prądu wymiany [A cm⁻²],

Na podstawie liniowych części krzywych polaryzacji $\eta = f(\lg j)$, stacjonarnych (w przypadku wydzielania wodoru) i quasi-stacjonarnych (w przypadku wydzielania tlenu), wyznaczano: współczynnik kierunkowy prostej b [V dec⁻¹] i gęstość prądu wymiany j_0 [A cm⁻²]. Ponadto, wyznaczono wartości η_{100} [V] - nadpotencjału przy prądzie katodowym równym $j = -100$ mA cm⁻², a także η_{10} [V] - nadpotencjału przy prądzie anodowym równym $j = 10$ mA cm⁻², które stanowiły umowne kryterium oceny zdolności badanego materiału do elektrowydzielania wodoru i tlenu.

5.2.2. Warunki przeprowadzenia elektrochemicznych badań korozyjnych

W niniejszej pracy elektrochemiczna charakterystyka otrzymanych powłok kompozytowych obejmowała przeprowadzenie oceny korozyjnego zachowania się powłok przed i po obróbce cieplnej w 5M roztworze KOH w temperaturze 298 K.

Badania korozyjne powłok przeprowadzono metodami klasycznymi obejmującymi pomiar potencjału obwodu otwartego E_{ocp} i zarejestrowanie zależności $j = f(E)$ w zakresie ± 100 mV w stosunku do E_{ocp} , przy szybkości narastania potencjału 1 mV s^{-1} . Teoretyczną zależność $\lg j = f(E)$ przedstawia rysunek 6.



Rys. 6. Zależność $\lg j = f(E)$ dla metalu ulegającego korozji w roztworach alkalicznych; j_{kor} - gęstość prądu korozyjnego, E_{kor} - potencjał korozyjny.

Metoda Sterna-Gearzyego [196] była podstawą do wyznaczenia parametrów korozyjnych, które odbywało się w trzech etapach:

- z danych doświadczalnych wyodrębniono fragment w zakresie około ± 50 mV wokół potencjału, przy którym wartość gęstości prądu zmienia znak. Do danych dopasowujemy wielomian drugiego stopnia, w oparciu o który wyznaczamy potencjał korozyjny E_{kor} (tzn. E dla $j = 0$) oraz opór polaryzacji R_p zgodnie z zależnością:

$$R_p = \left(\frac{\partial E}{\partial j} \right)_{E_{kor}} \quad (7)$$

- wykorzystujemy wyznaczone wartości E_{kor} i R_p do aproksymacji wyodrębnionych danych doświadczalnych ogólną zależnością:

$$j = j_{kor} \left\{ \exp \frac{2,303(E - E_{kor})}{b_a} - \exp \frac{2,303(E - E_{kor})}{b_c} \right\} \quad (8)$$

z uwzględnieniem równań:

$$B = \frac{b_a b_c}{2,303(b_a + b_c)} \quad (9)$$

$$j_{kor} = \frac{B}{R_p} \quad (10)$$

gdzie B jest współczynnikiem Sterna-Gearyego. Na tym etapie uzyskujemy wartości współczynników kierunkowych prostych Tafela b_a i b_c

- na podstawie wyznaczonych wartości R_p , b_a i b_c oraz zależności (9 i 10) wyznaczono wartość gęstości prądu korozyjnego j_{kor} .

Wyznaczoną dla danego materiału, na podstawie wyników otrzymanych metodami klasycznymi, wartość potencjału korozyjnego E_{kor} wykorzystano do dalszej charakterystyki powłok przy pomocy elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej.

5.3. Metoda elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej w charakterystyce powłok kompozytowych

Spektroskopia impedancyjna jest metodą pomiaru liniowej odpowiedzi materiału, zaburzonego sygnałem elektrycznym w szerokim paśmie częstotliwości [197].

Zachowanie zaburzonego materiału najwygodniej jest opisywać wykorzystując funkcje zespolone. Przyjmijmy, że zewnętrzne zaburzenie określone jest zależnością $P = P_{\max} e^{i\omega t}$ gdzie $i^2 = -1$, P_{\max} oznacza amplitudę zaburzenia natomiast ω jest częstotliwością kołową ($\omega = 2\pi f$ gdzie f jest częstotliwością zaburzenia). Warunek liniowości zapewnia, że odpowiedź materiału R jest również periodyczna, z tą samą częstotliwością i określona wzorem $R = R_{\max} e^{i(\omega t - \varphi)}$ gdzie R_{\max} jest amplitudą odpowiedzi a φ kątem przesunięcia fazowego między R i P . W ogólności, dla materiałów rzeczywistych kąt φ jest różny od zera, stąd wielkość $H(i\omega) = R/P$, nazywana funkcją przenoszenia, jest również wielkością zespoloną. Należy zauważyć, że $H(i\omega)$ w ogólności musi być funkcją ω tak więc:

$$H(i\omega) \equiv \frac{R}{P} = |H|(\omega) e^{-i\varphi} \quad (11)$$

gdzie $|H|(\omega)$ jest modulem z $H(i\omega)$ i wynosi:

$$|H|(\omega) = \frac{R_{\max}}{P_{\max}} \quad (11a)$$

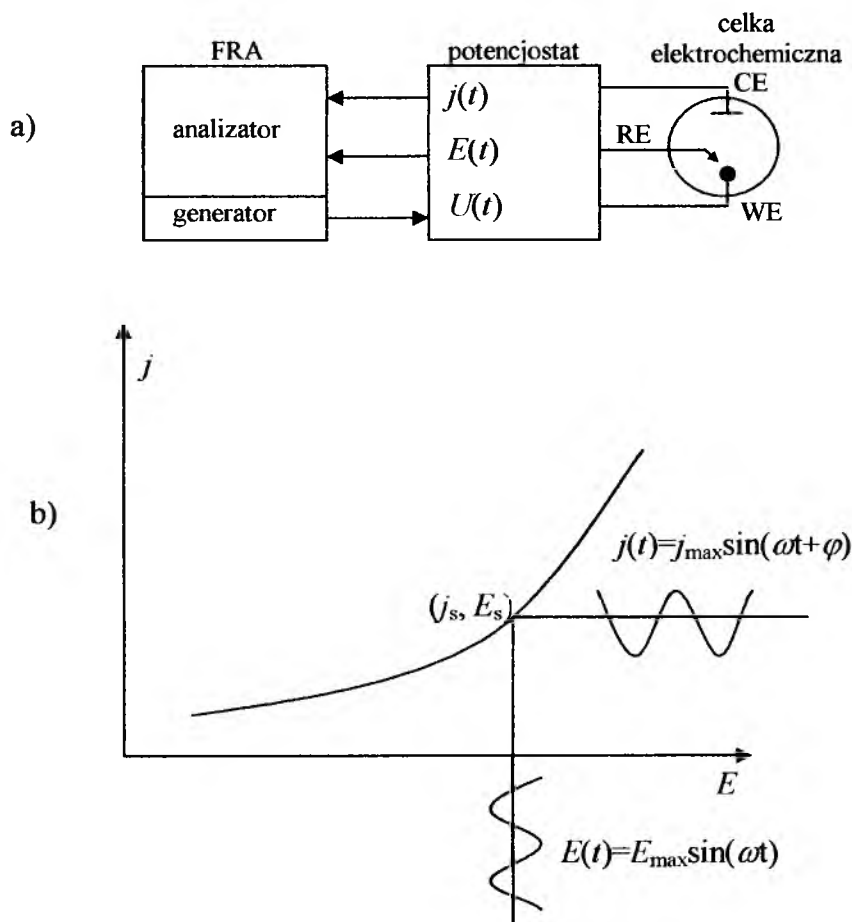
Należy zauważyć, że jeśli czynnikiem zaburzającym jest sygnał napięciowy $E = E_{\max} e^{i\omega t}$, powodujący przepływ prądu o wartości $j = j_{\max} e^{i(\omega t - \varphi)}$, wtedy funkcja przenoszenia określona przez (11 i 11a) jest równa $1/Z(i\omega)$, gdzie $Z(i\omega)$ jest impedancją układu.

Wynika stąd, że pomiar impedancji w funkcji częstotliwości sprowadza się do określenia wartości ilorazu j_{\max}/E_{\max} oraz do wyznaczenia kąta przesunięcia fazowego φ między gęstością prądu i potencjałem.

Zasadniczo, układ do pomiarów metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej składa się z trój-elektrodowej celki elektrochemicznej (CE - elektroda pomocnicza, WE -

elektroda pracująca, RE - elektroda referencyjna), potencjostatu kontrolującego gęstość prądu i potencjał na elektrodzie pracującej oraz analizatora odpowiedzi częstotliwościowej FRA (Rys. 7a).

Pomiar impedancji wymaga nałożenia sygnału wejściowego na stały w czasie potencjał odpowiadający punktowi (j_s, E_s) na krzywej polaryzacji $j = f(E)$, w którym chcemy prowadzić pomiar (Rys. 7b). Z reguły w układach elektrochemicznych krzywa polaryzacji $j = f(E)$ nie przedstawia charakterystyki liniowej. Stąd też, chcąc zapewnić poprawność wykonanego pomiaru stosuje się różne metody analizy przebiegów nieliniowych (np. linearyzację odcinkową) i ogranicza rozwiązania do obszarów, w których układ może być traktowany jako liniowy. Dodatkowo, parametry pomiaru powinny być tak dobrane, aby zaburzenie układu pod wpływem zewnętrznego czynnika było w pełni odwracalne (warunek stabilności).



Rys. 7. a) Schemat blokowy układu do pomiarów metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej, CE - elektroda pomocnicza, WE - elektroda pracująca, RE - elektroda referencyjna, b) wymuszenie potencjałowe i odpowiedź prądowa nałożone na punkt steady-state (j_s, E_s) krzywej polaryzacji. Rysunek wykonany na podstawie pracy Barsoukov E., Macdonald J.R., *Impedance Spectroscopy-Theory, Experiment and Applications*, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2005.

W praktyce spełnienie powyższych warunków wiąże się ze stosowaniem sygnału wzbudzającego o amplitudzie rzędu kilku miliwoltów. W ramach tej pracy do badanego materiału przykładano sinusoidalne napięcie o amplitudzie wynoszącej 5 mV (SST- single sine technique). Odpowiedź wyznaczana była w funkcji częstotliwości w zakresie od 10 kHz do 0,1 Hz (50 punktów, po 10 punktów na dekadę)

Otrzymywane widma impedancyjne posłużyły do określenia własności elektrochemicznych badanego materiału, przy czym, w interpretacji wyników wykorzystano zależności:

- Bodego, $\lg |Z| = f(\lg(\omega))$ i $\varphi = f(\lg(\omega))$,
- Nyquista, $Z'(\omega) = f(Z''(\omega))$, gdzie $Z(i\omega) = Z'(\omega) - iZ''(\omega)$,

W toku opracowania wyników zrealizowano również bezpośrednie porównanie rzeczywistego układu i jego modelu równoważnego w postaci elektrycznego obwodu zastępczego (w tym celu stosowano programy komputerowe, opracowane przez Macdonalda [198, 199] i Boukampa [200]). Należy podkreślić, że obwód zastępczy powinien reprezentować rzeczywiste procesy zachodzące w/na badanym materiale.

Parametry wybranego obwodu zastępczego określające najlepsze dopasowanie do punktów doświadczalnych otrzymano przez minimalizację funkcji χ^2 zdefiniowanej jako:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(Z'_i - Z'(\omega_i, p_i))^2 + (Z''_i - Z''(\omega_i, p_i))^2}{|Z(\omega_i)|^2} \quad (12)$$

gdzie Z'_i i Z''_i to odpowiednio część rzeczywista i część urojona impedancji, wyznaczonej eksperymentalnie przy częstotliwości kołowej ω_i , natomiast $Z'(\omega_i; p_i)$, $Z''(\omega_i; p_i)$ to część rzeczywista i część urojona impedancji, określonej przez parametry $p_i = (p_1, p_2, p_3, p_4, \dots, p_n)$ wybranego obwodu zastępczego. Należy zauważyć, że przy dobrym dopasowaniu parametr χ^2 przyjmuje jak najmniejsze wartości. Nie musi to jednak oznaczać, że dopasowanie takie jest poprawne w sensie fizyko-chemicznym. Istnieje bowiem zawsze niebezpieczeństwo, że opracowany model nie reprezentuje rzeczywistości. Wynika to z faktu, że zmierzoną charakterystykę można często opisać różnymi układami równoważnymi. Stąd też, wyboru właściwego modelu zastępczego, który posłuży nie tylko do aproksymacji mierzonych charakterystyk, ale będzie jednocześnie modelem fizycznym opisującym

zjawiska występujące w badanym układzie, dokonuje się w oparciu o analizę mechanizmu badanego zjawiska oraz o wyniki badań mikroskopowych i rentgenowskich.

5.3.1. Wybrane modele elektrycznych obwodów zastępczych dla elektrod porowatych

Generalnie, wyrażenie na impedancję elektrody z pewnym rozkładem stałej czasowej przyjmuje postać [197]:

$$\frac{Z(i\omega) - Z_{\infty}}{Z_0 - Z_{\infty}} = \int_0^{\infty} \frac{\tau G(\tau)}{1 + i\omega\tau} d\ln \tau \quad (13)$$

gdzie $Z(i\omega)$ to impedancja zespolona określona dla częstości kołowej ω , Z_0 i Z_{∞} to impedancje odpowiednio przy $\omega = 0$ i $\omega = \infty$, τ to stała czasowa, $G(\tau)$ to funkcja opisująca rozkład stałych czasowych.

Przy czym należy zauważyć, że jeśli rozpatrujemy proces elektrochemiczny kontrolowany pojedynczą stałą czasową (tzw. relaksacja Debye'a), gdzie równoważny obwód zastępczy składa się z równolegle połączonych elementów R i C , ze stałą czasową $\tau = RC$, wtedy funkcją rozkładu stałych czasowych jest delta Diraca $G(\tau) = \delta(\tau - \tau_0)$, a równanie (13) upraszcza się do [201-205]:

$$Z(i\omega) = \frac{R}{1 + i\omega\tau} \quad (14)$$

lub

$$Z(i\omega) = Z'(\omega) - iZ''(\omega) = \frac{R}{1 + \omega^2\tau^2} - iR \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (15)$$

gdzie część urojona impedancji w skali logarytmicznej reprezentuje przy $\omega = 1/\tau$ symetryczne maksimum o szerokości połówkowej 1,144 i wysokości $R/2$. Maksimum to koreluje z punktem przegięcia krzywej $Z'(\omega) = f(\lg(\omega))$. Należy dodać, że wykresy na płaszczyźnie zespolonej $Z''(\omega) = f(Z'(\omega))$ (tzw. wykresy Nyquista), przedstawiają w tym przypadku półokrąg o środku w punkcie $\omega = 1/\tau$ i promieniu $R/2$.

W praktyce otrzymane eksperymentalnie dla elektrod porowatych zależności $Z''(\omega) = f(Z'(\omega))$ charakteryzują się odstępstwami od idealnego półokręgu. Przyczyną tego zjawiska jest fakt, że na pracującej elektrodzie może jednocześnie zachodzić nawet kilka reakcji, w tym reakcje redoks a także reakcje związane z adsorpcją produktów pośrednich. Ponadto, procesy elektrodowe zależą od geometrii powierzchni (reliefu, porowatości) czy obecności niejednorodności strukturalnych. Zatem, analiza otrzymanych widm impedancyjnych wymaga stosowania modeli uwzględniających rozmycie stałej czasowej, takich jak: Cole-Cole, Cole-Davidson, fraktalny, elektrody porowatej.

W pracy [206] rozmycie stałej czasowej przypisano rozmyciu pojemności, stąd też w elektrycznych obwodach zastępczych opisujących impedancję elektrochemiczną kondensator o reaktancji pojemnościowej danej wzorem:

$$X_c = \frac{1}{C_{dl} i \omega} \quad (16)$$

zastąpiono przez element stałofazowy - CPE, którego impedancję opisuje równanie:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{T(i\omega)^\phi} \quad (17)$$

gdzie T jest parametrem pojemnościowym, związanym z pojemnością warstwy podwójnej C_{dl} poprzez zależność [25, 207-211]:

$$T = C_{dl}^\phi \left(R_s^{-1} + R_{ct}^{-1} \right)^{1-\phi} \quad (18)$$

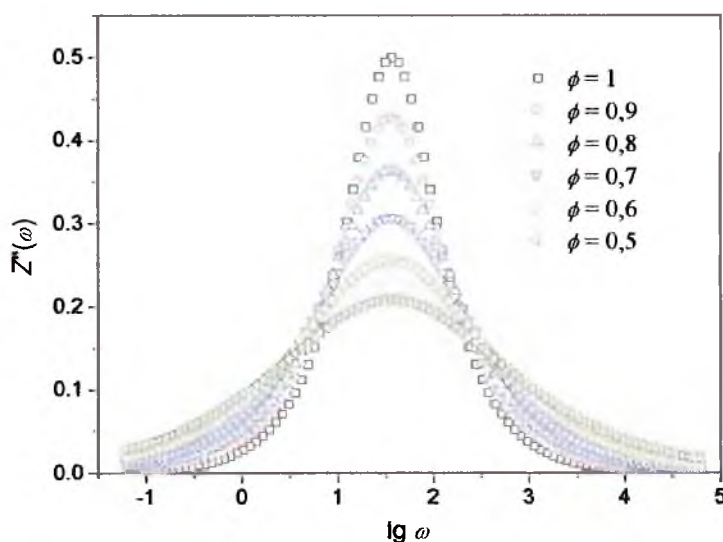
gdzie: R_s - opór elektrolitu, R_{ct} - opór przeniesienia ładunku i ϕ - współczynnik dyspersji częstotliwościowej.

Własności elementu CPE najczęściej przypisywane są specyficznej geometrii powierzchni elektrod porowatych. W ogólności reprezentuje on wielkość elektryczną o charakterze mieszanym, łącząc w sobie cechy elementów R, L i C. Przy czym, charakter indukcyjny, rezystancyjny lub pojemnościowy jest określony przez bezwymiarowy parametr ϕ , który może przyjmować wartości z przedziału $<-1; 1>$.

Należy podkreślić, że wprowadzenie elementu CPE jest równoważne zastosowaniu funkcji rozkładu stałych czasowych $G(\tau)$ opisanej wzorem [198, 212]:

$$G(\tau) = \frac{1}{2\pi\tau} \frac{\sin[(1-\phi)\pi]}{\cosh[\phi \ln(\tau/\tau_0)] - \cos[(1-\phi)\pi]} \quad (19)$$

gdzie τ_0 odpowiada stałej czasowej w maksimum funkcji rozkładu. Dla $\phi = 1$ równanie (19) przechodzi w deltę Diraca. Natomiast dla $\phi < 1$ obserwuje się poszerzenie szerokości połówkowej, na krzywych $Z''(\omega) = f(\lg(\omega))$, w odniesieniu do pojedynczej relaksacji Debye'a (Rys. 8).

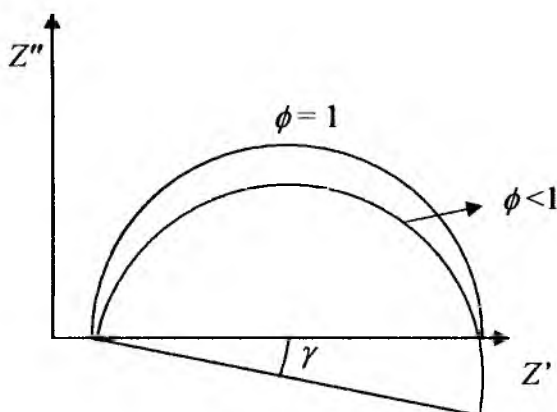


Rys. 8. Zależność $Z''(\omega) = f(\lg(\omega))$ przedstawiająca wzrost szerokości połówkowej piku wraz ze zmniejszaniem się współczynnika dyspersji ϕ (dla $\tau = 27,4$ ms).

Na rysunku 9 pokazano wpływ współczynnika dyspersji na położenie środka widma Nyquista. Jak widać, dla $\phi < 1$ środek półokręgu jest obrócony o kąt γ , gdzie γ związana jest z ϕ zależnością:

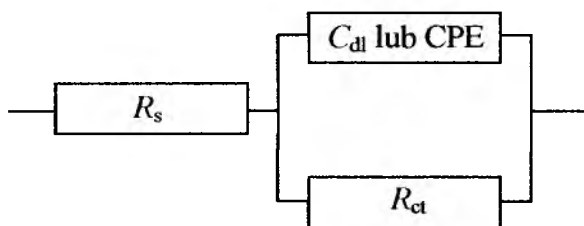
$$\gamma = 90^\circ(1-\phi) \quad (20)$$

Zauważmy, że $\phi = 1$ odpowiada traktowaniu elementu CPE jako kondensatora o reaktancji danej wzorem (16), zatem na płaszczyźnie zespolonej obserwuje się półokrąg ze środkiem leżącym na osi odciętych ($\gamma = 0^\circ$). Widmo takie jest charakterystyczne dla elektrod na których zachodzą procesy kontrolowane oporem przeniesienia ładunku. Natomiast gdy $\phi = 0,5$ to element CPE odpowiada tzw. impedancji Warburga, występującej w procesach kontrolowanych dyfuzją. Na płaszczyźnie zespolonej otrzymuje się wtedy prostą nachyloną pod kątem 45° .



Rys. 9. Wpływ elementu stałofazowego CPE na kształt widna impedancyjnego na płaszczyźnie zespolonej.

Jeżeli proces przeniesienia ładunku przez granicę faz roztwór elektrolitu-elektroda jest wolniejszy niż transport masy, to szybkość reakcji elektrodowej jest limitowana szybkością przeniesienia ładunku. Całkowita impedancja elektrody składa się wtedy z oporu elektrolitu R_s , pojemności podwójnej warstwy elektrycznej C_{dl} i z oporu reakcji przeniesienia ładunku R_{ct} . W tym przypadku elektryczny model zastępczy składa się z szeregowo połączonego oporu R_s , z układem równolegle połączonego elementu C_{dl} (zastępowanego elementem CPE) z oporem reakcji przejścia R_{ct} , jest to tzw. model Randlesa (Rys. 10) [19, 20, 25, 208-211, 213].



Rys. 10. Obwód zastępczy dla reakcji kontrolowanej wyłącznie szybkością przeniesienia ładunku.

Model elektrody porowatej POR, przy braku gradientu stężenia, został wprowadzony przez de Leviego [211, 214, 215], który zakładając cylindryczny kształt porów oraz, że dana reakcja elektrochemiczna zachodzi tylko na ich ścianach stwierdził, że impedancja elektrody w potencjale równowagowym może być przedstawiona jako:

$$Z_{\text{por}}(i\omega) = R_s + \left(\frac{R_{\Omega,p}}{\Lambda^{1/2}} \right) \coth(\Lambda^{1/2}) \quad (21)$$

gdzie:

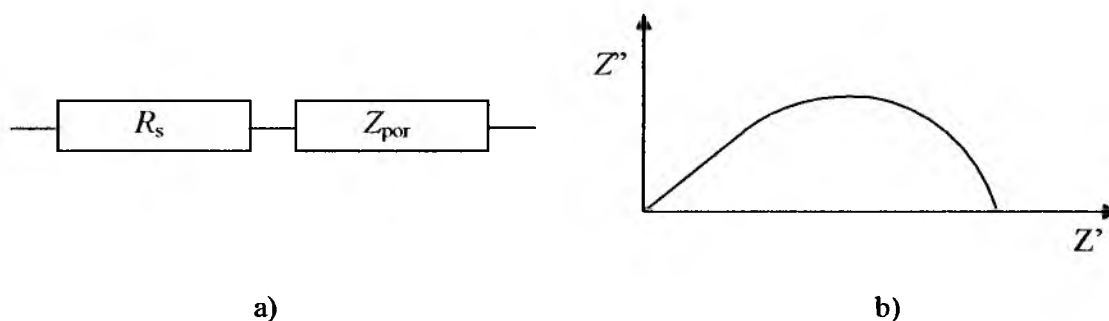
$$R_{\Omega,p} = \frac{\rho l}{n\pi r^2} \quad (22)$$

$$\Lambda = \frac{1}{aR_{ct}} + (i\omega)^\phi \frac{T}{a} = \frac{1}{A_p} + (i\omega)^\phi B_p \quad (23)$$

$$a = \frac{r}{2\rho l^2} \quad (24)$$

gdzie r i l to odpowiednio promień i długość poru, ρ - oporność właściwa elektrolitu, $R_{\Omega,p}$ - rezystancja elektrolitu w porze, n - liczba porów. Jako wynik dopasowania otrzymuje się pięć niezależnych parametrów tj.: A_p , B_p , ϕ , $R_{\Omega,p}$, R_s . Natomiast parametry T i R_{ct} , wyznaczyć można z zależności: $T = B_p/R_{\Omega,p}$ i $R_{ct} = A_p R_{\Omega,p}$.

Model elektrody porowatej przewiduje na płaszczyźnie zespolonej linię prostą nachyloną pod kątem 45° przy wysokich częstotliwościach i półokrąg przy niskich częstotliwościach dla skończonej długości poru lub linię prostą i zniekształcony półokrąg dla pół-nieskończonej długości poru (Rys. 11. a, b). Należy dodać, że Keiser i jego współpracownicy [216] rozwinęli model de Leviego dla porów o różnych kształtach np. w przypadku porów w kształcie gruszki otrzymuje się półokrąg przy wysokich częstotliwościach zamiast linii prostej obserwowanej dla porów cylindrycznych.



Rys. 11. a) Obwód zastępczy i b) przykładowe widmo Nyquista dla modelu elektrody porowatej POR.

Należy zauważyć, że aby ilościowo scharakteryzować wpływ powierzchni powłok na proces wydzielania wodoru i tlenu oraz ich odporność korozyjną należy określić wartości współczynnika rozwinięcia elektrochemicznie aktywnej powierzchni R_f . Współczynnik ten jest zdefiniowany jako stosunek wartości C_{dl} danej powłoki kompozytowej do wartości C_{dl} idealnie gładkiej elektrody niklowej ($20 \mu F cm^{-2}$) [19, 20, 25, 135, 209, 210, 217].

5.3.2. Warunki przeprowadzania badań korozyjnych oraz wydzielania wodoru i tlenu na powłokach kompozytowych metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej

Badania otrzymanych powłok kompozytowych prowadzone metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej miały na celu scharakteryzowanie tych materiałów w procesie wydzielania wodoru i tlenu w środowisku alkalicznym.

Badania polegały na dokonaniu potencjostatycznych pomiarów impedancji elektrody w 26 punktach pomiarowych w zakresie potencjałów od $E = -1230$ mV do $E = -950$ mV - dla procesu wydzielania wodoru i w 15 punktach pomiarowych leżących w zakresie potencjałów od $E = 450$ mV do $E = 750$ mV - dla procesu wydzielania tlenu.

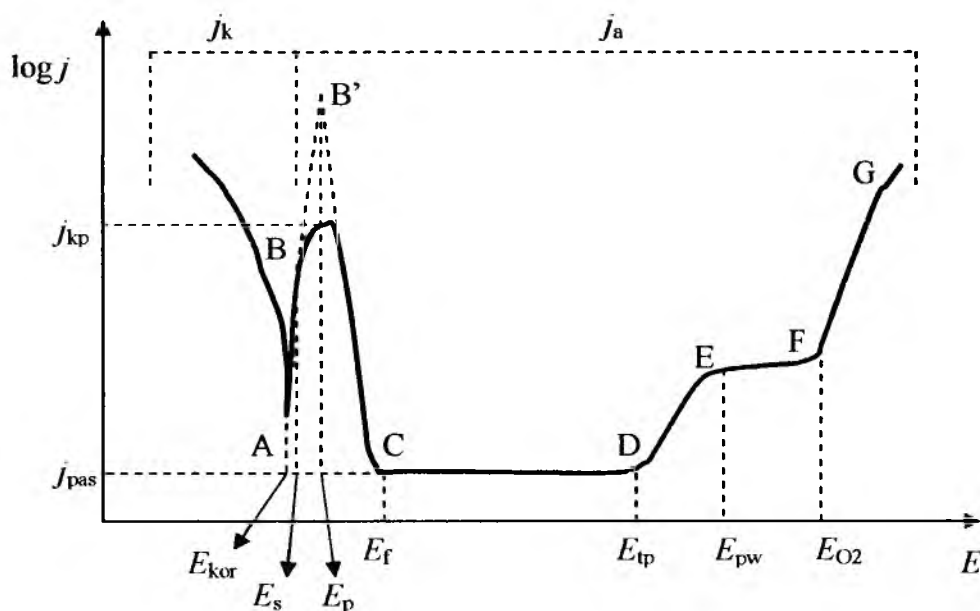
Podobnie jak w przypadku badań *dc* pomiary impedancyjne dla procesu wydzielania wodoru i tlenu realizowane były automatycznie poprzez zastosowanie funkcji *Project* w oprogramowaniu AUTOLAB.

Korozyjne badania impedancyjne poprzedzone były 30 minutową polaryzacją elektrod przy potencjale korozyjnym. Następnie w każdym przypadku zarejestrowano widma impedancyjne przy potencjale korozyjnym.

5.4. Metoda potencjodynamiczna i elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej w charakterystyce cienkich warstw tlenkowych na powłokach kompozytowych. Analiza Mott-Schottky

Wiadomo, że na powierzchni takich metali jak chrom, nikiel, molibden, tytan, glin, żelazo i na stopach tych metali mogą tworzyć się, w określonym środowisku i pH oraz przy danym potencjale, stabilne warstewki (najczęściej tlenkowe i wodorotlenkowe) będące produktem korozji, powodując stan podwyższonej odporności korozyjnej metalu.

Rysunek 12 przedstawia przykładową krzywą polaryzacji dla materiału pasywowującego się. Procesy anodowe rozpoczynają się po osiągnięciu potencjału korozyjnego E_{kor} , przy którym materiał zaczyna roztwarzać się aktywnie.



Rys. 12. Przykładowa krzywa polaryzacji dla materiału pasywowującego się. Rysunek wykonany na podstawie pracy Enos D.G., Scribner L.L., *The Potentiodynamic polarization scan*, Technical Report 33, Solatron Instruments a Division of Solatron Group Ltd, 1997.

Przy potencjale E_s na powierzchni rozpoczyna się tworzenie warstwy solnej, lub innych porowatych osadów przez zaadsorbowanie hydroksyjonów lub wodorotlenków. W przypadku intensywnego i ciągłego mieszania elektrolitu, krzywa polaryzacji przeprowadzona byłaby po odcinku BB' (w punkcie B' rozpoczyna się tworzenie tlenku). Gdyby krzywą polaryzacji mierzyć w sposób stacjonarny, tzn. do każdorazowego ustalenia się gęstości prądu przy zadanym potencjale, wtedy odcinek B'C byłby pionowy, a potencjał E_p pokrywałby się z potencjałem pełnej pasywacji tzw. potencjałem Fladego E_f . Pomiar

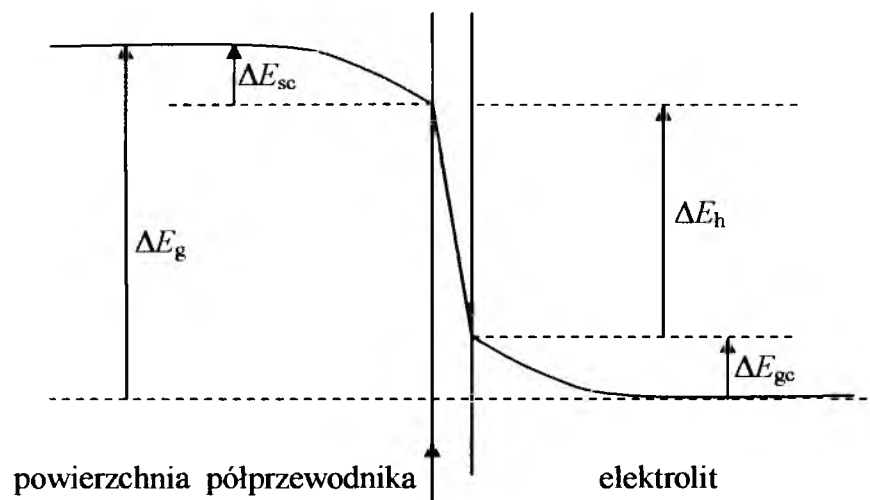
krzywej polaryzacji w sposób potencjodynamiczny powoduje, że potencjał E_p różni się od potencjału E_f i jest zależny od szybkości nakładania potencjału. Na odcinku B'C następuje spadek gęstości prądu w wyniku narastania i uszczelniania się warstewki pasywnej. Po osiągnięciu potencjału E_f na powierzchni tworzy się warstewka pasywna, która powstaje z przekształcania zaadsorbowanych hydroksyjonów lub wodorotlenków w warstwy tlenkowe, całkowicie pokrywając powierzchnię metalu (odcinek CD). Warstewka pasywna roztwarza się powoli (gęstość prądu prawie się nie zmienia) a sytuacja taka utrzymuje się aż do osiągnięcia potencjału transpasywacji E_{tp} , powyżej którego następuje „przepasywowanie” materiału (przekształcenie tlenku w rozpuszczalną sól, w której metal występuje na wysokim stopniu utlenienia i wchodzi w skład anionu tlenowego). W stanie transpasywnym - odcinek DE - krzywa polaryzacji ma charakter liniowy. Dalszy wzrost potencjału powoduje pojawienie się zakresu kolejnej pasywacji (lecz przy większej gęstości prądu) - odcinek EF. Natomiast na odcinku FG następuje całkowite roztworzenie warstewki pasywnej połączone z intensywnym wydzielaniem tlenu [218]. Należy tu dodać, że nie wszystkie pasywujące się materiały metaliczne wykazują obszar kolejnej pasywacji.

W celu wyjaśnienia wpływu struktury warstwy tlenkowej na przewodnictwo elektryczne, traktowano układ elektrolit-półprzewodnik jako układ metal-półprzewodnik [219-228].

Jeśli elektroda z półprzewodnikową warstwą tlenkową zostanie zanurzona w elektrolicie to na granicy faz pojawia się pewien spadek potencjału ΔE_g nazywany potencjałem Galvaniego. Wartość ΔE_g jest sumą spadku potencjału na warstwie elektrochemicznej Helmholtza ΔE_h , oraz spadku potencjału w głębi elektrolitu ΔE_{gc} (warstwa elektrochemiczna Gouya-Chapmana). Dodatkowo, jeśli gęstość nośników ładunku (elektronów lub dziur) jest mała, wtedy w półprzewodniku formuje się obszar tzw. ładunku przestrzennego q_{sc} (obszar Debyea) powodując dodatkowy spadek potencjału ΔE_{sc} (Rys. 13). Relacja potencjału elektrody z sumą trzech wymienionych potencjałów jest dana równaniem:

$$\Delta E_g = \Delta E_h + \Delta E_{gc} + \Delta E_{sc} + \text{const} \quad (25)$$

gdzie wartość stała jest potencjałem elektrody referencyjnej [228].



Rys. 13. Rozkład potencjału na granicy faz elektrolit-półprzewodnik. Rysunek wykonany na podstawie pracy Bard A. J., Memming R., Miller B., *Pure Appl. Chem.*, 1991; 63: 569.

Uproszczony energetyczny model pasmowy półprzewodników opisuje energię elektronów dwoma pasmami dozwolonymi tj. pasmem walencyjnym charakteryzującym energię jaką posiadają elektrony związane z jądrem atomu oraz pasmem przewodnictwa czyli zakresem energii jaką posiadają elektrony uwolnione z atomu, będące wówczas nośnikami ładunku w ciele stałym. Przy czym, dolna granica pasma przewodnictwa jest położona wyżej (wyższa energia) niż górna granica pasma walencyjnego (niższa energia). Przerwa energetyczna pomiędzy tymi pasmami jest nazywana pasmem zabronionym. Należy dodać, że dla elektrody półprzewodnikowej zanurzonej w elektrolicie, pojawiający się obszar ładunku przestrzennego powoduje, że energie dolnej krawędzi pasma przewodnictwa W_c^s i górnej krawędzi pasma walencyjnego W_v^s , wyznaczone przy powierzchni, różnią się od tych w głębi warstwy półprzewodnikowej o wartość ΔW_{sc} :

$$\Delta W_{sc} = W_c^s - W_c = W_v^s - W_v \quad (26)$$

gdzie W_c i W_v oznaczają odpowiednio energie dolnej granicy pasma przewodnictwa i górnej granicy pasma walencyjnego w głębi warstwy półprzewodnikowej.

Należy zauważyć, że potencjał elektrody przy którym krawędzie pasm energetycznych w obszarze ładunku przestrzennego stają się „płaskie” tzn. gdy $\Delta W_{sc} = 0$ odpowiada potencjałowi bariery zerowej E_{fb} , który może być wyznaczony (przy pewnych założeniach) metodą EIS.

Charakter obszaru ładunku przestrzennego zależy od rodzaju tlenku i potencjału elektrody (polaryzacja elektrody w kierunku przewodzenia lub zaporowym). Dla półprzewodników typu p przyłożony potencjał zewnętrzny wyższy od E_{fb} powoduje wzrost gęstości ładunków większościowych, co prowadzi do utworzenia tzw. obszaru akumulacji. Natomiast przyłożony zewnętrzny potencjał mniejszy od E_{fb} , powoduje powstanie obszaru zubożonego w ładunek elektryczny. Charakter powstałego obszaru decyduje o zdolności do przenoszenia ładunku w półprzewodnikowej warstwie tlenkowej. W przypadku powstania obszaru akumulacji, zachowanie się warstwy tlenkowej pod względem przewodnictwa elektrycznego przypomina zachowanie się elektrody metalicznej, natomiast w przypadku utworzenia się obszaru zubożonego - niewielka liczba nośników ładunku wpływa na zmniejszenie szybkości danej reakcji na elektrodzie.

Pochodna q_{sc} po ΔE_{sc} pozwala wyznaczyć pojemność ładunku przestrzennego:

$$C_{sc} = \frac{d(q_{sc})}{d(\Delta E_{sc})} \quad (27)$$

gdzie q_{sc} zdefiniowane jest jako:

$$q_{sc} = \epsilon_r \epsilon_0 \mathcal{E} \quad (28)$$

gdzie: ϵ_r - względna przenikalność dielektryczna, $\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12}$ F/m - przenikalność dielektryczna próżni, \mathcal{E} - natężenie pola elektrycznego [V/m].

W modelowaniu za pomocą elektrycznych obwodów zastępczych pojemność C_{sc} przedstawia się w szeregowym połączeniu z pojemnością warstwy Helmholtza C_h . Przyjmując, że $C_h \gg C_{sc}$ otrzymuje się że: $1/C \approx 1/C_{sc}$ gdzie C oznacza pojemność półprzewodnikowej warstwy tlenkowej, wyznaczonej z części urojonej impedancji jako $C = 1/\omega Z''$ [228].

Liniowy obszar zależności pojemności ładunku przestrzennego C_{sc} w funkcji potencjału E (dla półprzewodnika typu p) dany jest równaniem Mott-Schottky [219-228]:

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = -\frac{2}{\epsilon_r \epsilon_0 e A^2 r^2 N_a} \left(E - E_{fb} - \frac{kT}{e} \right) \quad (29)$$

gdzie N_a - gęstość nośników ładunku elektrycznego, r - względny współczynnik rozwinięcia powierzchni równy $C_{h(kompozyt)}/C_{h(Ni)}$ (co oznacza, że dla elektrody Ni $r = 1$), A - powierzchnia elektrody [cm^2], k - stała Boltzmana ($1,38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$), e - wartość ładunku elementarnego, E_{fb} - potencjał bariery zerowej [V], E - potencjał polaryzacji [V].

Przedstawiona analiza dostarcza kilku ważnych parametrów pozwalających scharakteryzować zjawiska występujące na granicy faz półprzewodnik-roztwór elektrolitu. Zależność (29) przewiduje linię prostą z nachyleniem $2/(\epsilon_r \epsilon_0 e A^2 r^2 N_a)$ (ujemnym dla półprzewodnika typu p i dodatnim dla półprzewodnika typu n) oraz przecięcie z osią rzędnych równe $(2/(\epsilon_r \epsilon_0 e A^2 r^2 N_a))(E_{fb} + kT/e)$. Wartość nachylenia prostej służy do określenia gęstości nośników N_a , natomiast iloraz wartości przecięcia z osią rzędnych do wartości współczynnika kierunkowego określa wartość $E_{fb} + kT/e$, z której można wyznaczyć potencjał bariery zerowej.

6. PRZYGOTOWANIE MATERIAŁU ELEKTRODY

6.1. Sposób przygotowania powierzchni podłoża i zawiesinowych kąpeli galwanicznych

Elektroosadzanie powłok prowadzono z kąpeli o składzie: $0,3 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NiSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$; $0,19 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{Cl}$; $0,13 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_3\text{BO}_3$; $0,12 \text{ mol dm}^{-3} \text{ CH}_3\text{COONa}$; $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$. Kąpiel sporządzono z odczynników o stopniu czystości „cz.d.a”, produkcji POCH Gliwice, poprzez rozpuszczenie odpowiedniej ilości składników w wodzie destylowanej. Do otrzymanego roztworu dodano odpowiednią ilość proszku metalicznego lub metalicznego i niemetalicznego. W trakcie osadzania kąpiel poddawana była mieszaniu za pomocą mieszadła magnetycznego ze stałą szybkością równą 250 obr min^{-1} , w celu utrzymania proszków w postaci zawiesiny. Płytki podłoża umieszczano prostopadle do dna naczynia o pojemności $0,4 \text{ dm}^3$ na głębokości 3 cm od powierzchni roztworu. Elektroda pomocniczą była siatka platynowa o powierzchni 1 dm^2 . Odległość pomiędzy katodą i anodą wynosiła 5 cm. Każdorazowo przed osadzaniem powłok określano i regulowano pH roztworu, utrzymując je w przedziale 5,4-5,8. Temperatura pracy kąpeli wynosiła 298 K. Objętość kąpeli wynosiła $0,3 \text{ dm}^3$. Otrzymaną kąpiel zawiesinową mieszano przez 30 minut, odstawiano na 24 godziny, po czym prowadzono elektroosadzanie.

Wszystkie powłoki kompozytowe osadzano na płytkach stalowych (St3S) o powierzchni 4 cm^2 . Drugą stronę płytki izolowano dwuskładnikowym, odpornym chemicznie klejem typu Distal. Przygotowanie podłoża polegało na oczyszczeniu mechanicznym za pomocą papieru ściernego (*Labsoft*, P 800, SiC) oraz czyszczeniu elektrochemicznym w kąpeli o składzie $170 \text{ g dm}^{-3} \text{ NaOH}$ i $170 \text{ g dm}^{-3} \text{ C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7\text{Na}$ w temperaturze 360 K, przy gęstości prądu 300 mA cm^{-2} . Kąpiel taką stosuje się w celu dokładnego odtłuszczenia powierzchni z jednoczesnym odrdzewianiem i aktywacją oraz w celu uzyskania dobrej przyczepności powłok do podłoża [229]. Po oczyszczeniu płytki były płukane wodą destylowaną i osuszane, a następnie ważone.

6.2. Parametry elektrolitycznego osadzania powłok kompozytowych

W celu otrzymania powłok kompozytowych Ni+Mo do kąpeli podstawowej dodano proszku molibdenu (Aldrich, 99,98% Mo, średnica cząstki $< 150 \text{ }\mu\text{m}$) w ilości 10 g dm^{-3} kąpeli. Dodatkowo, w celu otrzymania powłok kompozytowych Ni+Mo+Si kąpiel uzupełniono proszkiem krzemu w ilości 20 g dm^{-3} (Aldrich, 99,98% Si, średnica cząstki $< 45 \text{ }\mu\text{m}$). Powłoki kompozytowe Ni+Mo i Ni+Mo+Si były osadzane w warunkach

galwanostatycznych. W celu określenia wpływu gęstości prądu osadzania i ładunku elektrycznego na skład chemiczny powłok kompozytowych zastosowano pięć wartości gęstości prądu osadzania: 100, 150, 200, 250, 300 mA cm⁻², przy stałym ładunku elektrycznym $q = 500 \text{ C cm}^{-2}$ oraz różne wartości ładunku elektrycznego: 250, 500, 750, 1000 C cm⁻², przy stałej gęstości prądu osadzania $j = 100 \text{ mA cm}^{-2}$.

W celu otrzymania powłok kompozytowych Ni+Mo+Si stosowano dwa rodzaje proszku krzemu tj. w stanie wyjściowym oraz wstępnie poniklowany Si_{Ni}. Proces niklowania chemicznego prowadzono w roztworze o składzie: 0,19 mol dm⁻³ NiSO₄·7H₂O, 0,47 mol dm⁻³ NaH₂PO₂·H₂O [229]. Temperatura roztworu wynosiła 360 K a czas osadzania 45 minut. Podczas procesu osadzania niklu, roztwór intensywnie mieszano mechanicznie (500 obr min⁻¹). Po zakończeniu proszek odsączano, płukano w wodzie destylowanej, suszono i dyspergowano w kąpeli galwanicznej.

W celu określenia wpływu ilości proszku niemetalu w kąpeli galwanicznej na skład chemiczny powłok Ni+Mo+Si_{Ni} zastosowano cztery rodzaje kąpeli, różniące się zawartością proszku Si_{Ni}, tj. 20, 40, 50 i 60 g dm⁻³, przy stałej zawartości proszku Mo wynoszącej 10 g dm⁻³. Wszystkie powłoki kompozytowe Ni+Mo+Si_{Ni} zawierające wstępnie poniklowany proszek Si_{Ni} były otrzymywane przy gęstości prądu równej $j = 100 \text{ mA cm}^{-2}$ i wartości ładunku elektrycznego $q = 360 \text{ C cm}^{-2}$.

W celu wykonania badań porównawczych otrzymano również powłoki niklowe z kąpeli nie zawierającej proszków.

6.3. Obróbka cieplna powłok kompozytowych

Otrzymane powłoki kompozytowe poddano obróbce cieplnej w atmosferze argonu i powietrza. Celem obróbki cieplnej było utworzenie faz międzymetalicznych lub powierzchniowych warstw tlenkowych. Warunki obróbki cieplnej wybrano na podstawie wcześniej przeprowadzonych eksperymentów, uzupełnionych o badania rentgenograficzne, które sugerowały zastosowanie jednakowych warunków obróbki dla wszystkich powłok. Obróbkę cieplną w atmosferze argonu prowadzono w piecu rurowym, w którym wytworzono próżnię (rzędu 10⁻⁴ bara), a następnie wprowadzono argon (*Linde Gas* - Argon 6.0, O₂ ≤ 0,5 ppm, N₂ ≤ 0,5 ppm, C_nH_m ≤ 0,1 ppm, CO₂ ≤ 0,1 ppm CO ≤ 0,1 ppm, H₂O ≤ 0,5 ppm). Obróbkę prowadzono w temperaturze 1370 K przez 1 godzinę, przy ciągłym przepływie argonu z szybkością około 2 dm³ min⁻¹, po czym próbkę studzono z piecem do temperatury

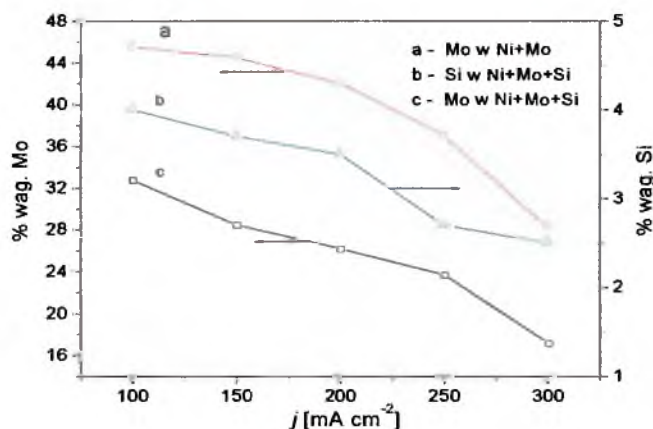
pokojoyej. Obróbkę cieplną w atmosferze powietrza prowadzono w piecu muflowym w temperaturze 970 K. Czas wygrzewania wynosił 1 godzinę.

7. MORFOLOGIA, SKŁAD CHEMICZNY I FAZOWY POWŁOK KOMPOZYTOWYCH NA OSNOWIE NIKLU

7.1. Wpływ warunków osadzania na skład chemiczny powłok kompozytowych

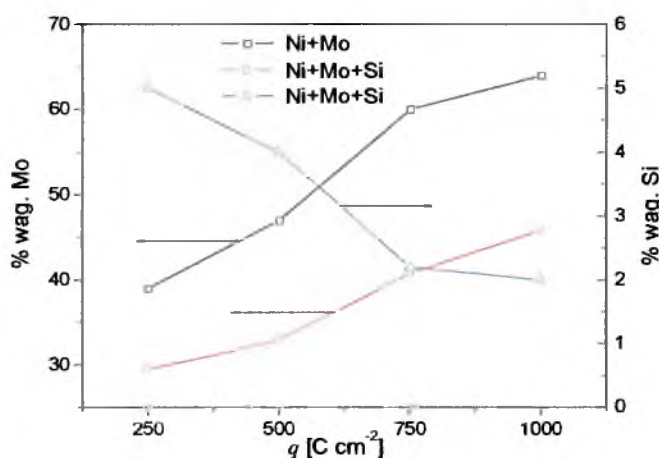
Otrzymane powłoki kompozytowe składają się z osnowy niklowej, w którą wbudowany jest krystaliczny proszek molibdenu lub molibdenu i krzemu. Zawartość molibdenu i krzemu w powłokach jest zależna od gęstości prądu oraz od ilości ładunku elektrycznego przepuszczonego w procesie elektroosadzania.

Zarówno w powłokach Ni+Mo+Si jak i Ni+Mo zawartość molibdenu maleje wraz ze wzrostem gęstości prądu osadzania. Jak wynika z rysunku 14 (krzywa a, c), wzrost gęstości prądu od 100 mA cm^{-2} do 300 mA cm^{-2} przy stałym ładunku elektrycznym $q = 500 \text{ C cm}^{-2}$ powoduje obniżenie zawartości molibdenu od 33 % wag. do 17 % wag. w powłokach zawierających krzem oraz od 46 % wag. do 28 % wag. w powłokach nie zawierających krzemu. Powodem spadku zawartości molibdenu w powłokach może być częściowa desorpcja jonów niklowych z powierzchni cząstek zawiesiny spowodowana wzrostem gęstości prądu katodowego. Taki pogląd zgodny jest z adsorpcyjnym mechanizmem tworzenia się powłoki kompozytowej [97]. Ponadto, powodem mniejszej zawartości molibdenu w powłokach Ni+Mo+Si jest prawdopodobnie obecność proszku krzemu w kąpeli, który dodatkowo wbudowując się do powłoki ogranicza współosadzanie niklu oraz zabudowywanie molibdenu. Maksymalna zawartość krzemu w powłokach Ni+Mo+Si otrzymanych metodą stałoprądową, z kąpeli zawierającej 20 g cm^{-3} krzemu nie poddanego chemicznemu niklowaniu wynosi 4 % wag. i maleje ze wzrostem gęstości prądu. (Rys. 14; krzywa b).



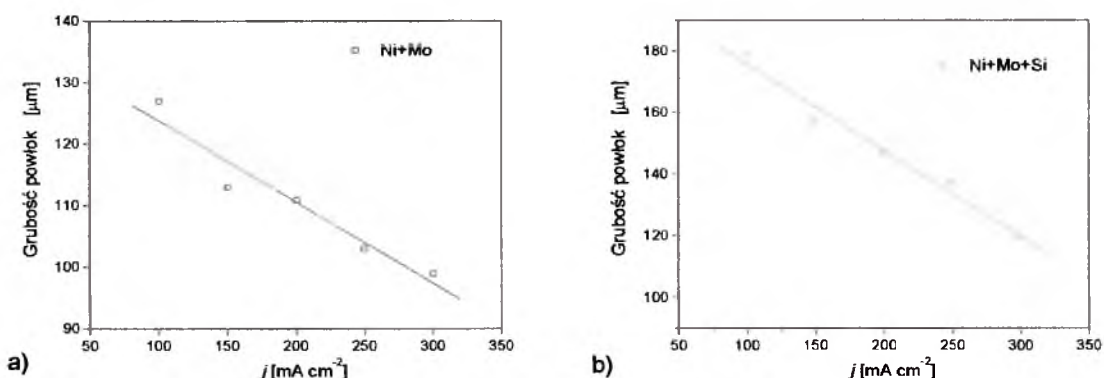
Rys. 14. Zależność składu chemicznego powłok kompozytowych Ni+Mo i Ni+Mo+Si od gęstości prądu osadzania j , $q = 500 \text{ C cm}^{-2}$.

Rysunek 15 przedstawia zależność składu chemicznego powłok kompozytowych od ilości przepuszczonego ładunku elektrycznego. Stwierdzono, że zarówno dla powłoki Ni+Mo jak i Ni+Mo+Si, wraz ze wzrostem ilości ładunku elektrycznego rośnie zawartość molibdenu i dla $q = 1000 \text{ C cm}^{-2}$ wynosi odpowiednio 63 % wag. oraz 46 % wag. Jednocześnie zawartość krzemu w powłokach Ni+Mo+Si zmniejsza się od 5 % wag. do 2 % wag. Biorąc pod uwagę adsorpcyjny mechanizm tworzenia powłok kompozytowych, przyczyną takiej zmiany zawartości krzemu może być mniejsza ilość zaadsorbowanych jonów niklowych na powierzchni cząstek krzemu spowodowana bardziej konkurencyjną adsorpcją tych jonów na proszku molibdenu.



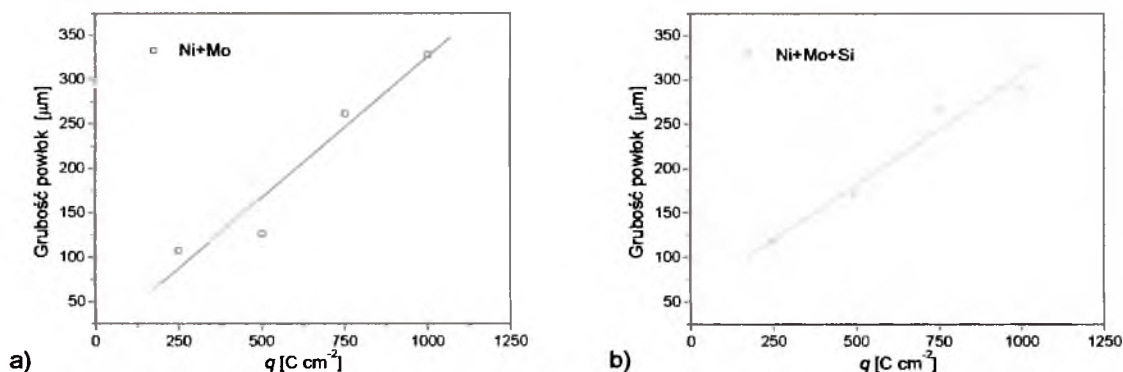
Rys. 15. Zależność składu chemicznego powłok kompozytowych Ni+Mo i Ni+Mo+Si od ilości przepuszczonego ładunku elektrycznego $q, j = 100 \text{ mA cm}^{-2}$.

Grubość powłok, wyznaczona w oparciu o skład chemiczny i przyrost masy, zależy od ich rodzaju, gęstości prądu osadzania oraz ilości przepływającego ładunku i mieści się w zakresie od 100 μm do 300 μm (Rys. 16a, b). Przy czym, wraz ze wzrostem gęstości prądu obserwuje się zmniejszenie grubości od 180 μm do 120 μm dla powłok Ni+Mo+Si oraz od 130 μm do 100 μm dla powłok Ni+Mo. Maksymalną grubość powłok uzyskano przy najniższej gęstości prądu tj. 100 mA cm^{-2} . Fakt ten oznacza zmniejszenie wydajności prądowej osadzania niklu wraz ze wzrostem gęstości prądu, co spowodowane jest zwiększeniem szybkości współwydzielania wodoru przy wyższych gęstościach prądu osadzania powłok.



Rys. 16. Zależność grubości powłok kompozytowych a) Ni+Mo i b) Ni+Mo+Si od gęstości prądu osadzania j , $q = 500 \text{ C cm}^{-2}$.

Wiadomo, że grubość powłok osadzanych przy stałej gęstości prądu powinna być liniową funkcją czasu osadzania. Na rysunku 17a, b przedstawiono zależność grubości powłok kompozytowych Ni+Mo i Ni+Mo+Si, osadzanych przy gęstości prądu $j = 100 \text{ mA cm}^{-2}$, od ilości przepuszczonego ładunku elektrycznego. Stwierdzono, że wraz ze wzrostem ładunku elektrycznego, grubość powłok rośnie osiągając odpowiednio wartość $330 \mu\text{m}$ i $300 \mu\text{m}$ dla $q = 1000 \text{ C cm}^{-2}$.



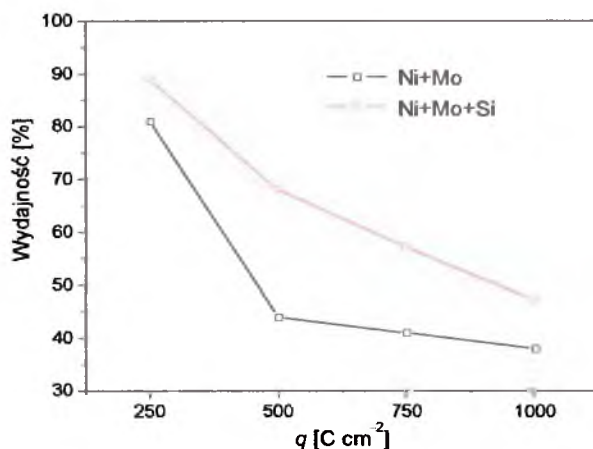
Rys. 17. Zależność grubości powłok kompozytowych a) Ni+Mo i b) Ni+Mo+Si od ilości przepuszczonego ładunku elektrycznego q , $j = 100 \text{ mA cm}^{-2}$.

Wydajność prądową kąpieli niklowej obliczono korzystając ze wzoru:

$$\text{Wydajność} = \frac{m_2}{m_1} \cdot 100\% \quad (30)$$

gdzie: $m_1 = \frac{MIt}{zF}$ [g] - teoretyczna masa wydzielonego niklu (M - masa molowa niklu [g mol⁻¹], It - ilość przepuszczonego ładunku [C], z - wartościowość), m_2 - masa osadzonego niklu określona na podstawie przyrostu masy i składu chemicznego powłoki [g].

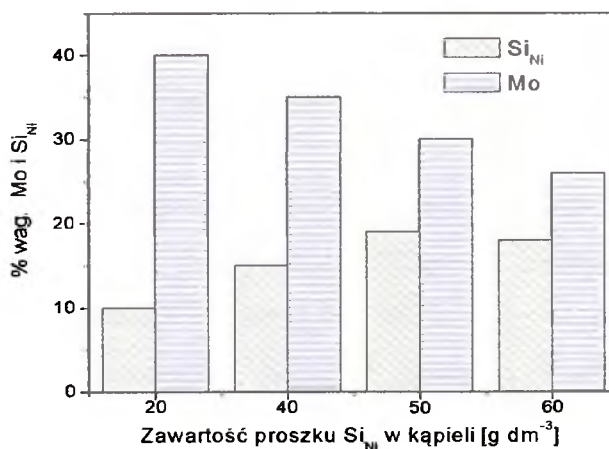
Stwierdzono, że wraz ze wzrostem ilości przepływającego ładunku maleje wydajność prądowa osadzania niklu (Rys. 18). Fakt ten związany jest z tym, że w trakcie elektrolizy procesowi redukcji zaadsorbowanych jonów niklowych towarzyszy intensywna redukcja jonów H⁺, która równocześnie jest przyczyną alkalizowania się przestrzeni przykatodowej i w rezultacie wytrącania się Ni(OH)₂. Należy dodać, że efekt ten intensyfikuje się przy długotrwałym osadzaniu powłok, przez co następuje blokowanie katody i zmniejszenie wydajności prądowej osadzania niklu. Zatem, w zakresie stosowanego ładunku elektrycznego, dla powłok Ni+Mo+Si wydajność prądowa zmniejsza się od 90 % do około 48 %, a dla powłok Ni+Mo odpowiednio od 82 % do około 38 %.



Rys. 18. Zależność wydajności prądowej osadzania niklu od ilości przepuszczonego ładunku elektrycznego q , $j = 100 \text{ mA cm}^{-2}$.

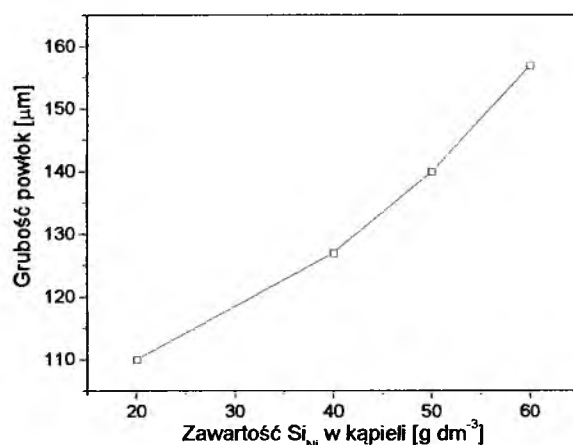
W celu zwiększenia zawartości krzemu w powłoce kompozytowej przyjęto, że jony niklowe łatwiej adsorbują się na metalicznej powierzchni chemicznie poniklowanego krzemu. Na rysunku 19 przedstawiono wpływ zawartości proszku Si_{Ni} w kąpeli na skład chemiczny powłok Ni+Mo oraz Ni+Mo+Si_{Ni}, otrzymanych przy $j = 100 \text{ mA cm}^{-2}$ i $q = 500 \text{ C cm}^{-2}$. Stwierdzono, że dodanie do kąpeli proszku krzemu wstępnie poniklowanego Si_{Ni} w ilości 20 g dm^{-3} , spowodowało podwyższenie zawartości krzemu w powłoce kompozytowej Ni+Mo+Si_{Ni} do około 10 % wag., przy czym zawartość molibdenu nie uległa zmianie. Wzrost zawartości proszku Si_{Ni} w kąpeli do 40 g dm^{-3} spowodował dalszy wzrost zawartości krzemu

w powłoce do około 15 % wag. Natomiast wzrost zawartości proszku Si_{Ni} w kąpeli do 50 g dm^{-3} spowodował wzrost zawartości krzemu w powłoce do około 19 % wag. oraz jednocześnie zmniejszanie się zawartości molibdenu do około 29 % wag. Ponadto stwierdzono, że dalsze zwiększanie zawartości proszku krzemu w kąpeli wpływała już nieznacznie na zmianę zawartość Si_{Ni} w powłoce, natomiast powoduje dalsze zmniejszenie zawartości molibdenu. Znaczne podwyższenie zawartości krzemu w powłoce $\text{Ni}+\text{Mo}+\text{Si}_{\text{Ni}}$, świadczy o tym, że procesy adsorpcji jonów Ni^{2+} i migracji zawiesiny proszku Si_{Ni} w kierunku katody, przebiegają łatwiej na poniklowanym proszku niż na proszku krzemu w stanie wyjściowym oraz przy większej jego zawartości w kąpeli. Należy dodać, że wzrost ilości przepuszczanego ładunku elektrycznego powyżej 500 C cm^{-2} powoduje wzrost zawartości krzemu w powłoce, przy czym tak otrzymane powłoki były kruche i słabo przyczepne do podłoża.



Rys. 19. Zależność składu chemicznego powłok $\text{Ni}+\text{Mo}$ i $\text{Ni}+\text{Mo}+\text{Si}_{\text{Ni}}$ od ilości proszku Si_{Ni} w kąpeli, $j = 100 \text{ mA cm}^{-2}$, $q = 500 \text{ C cm}^{-2}$.

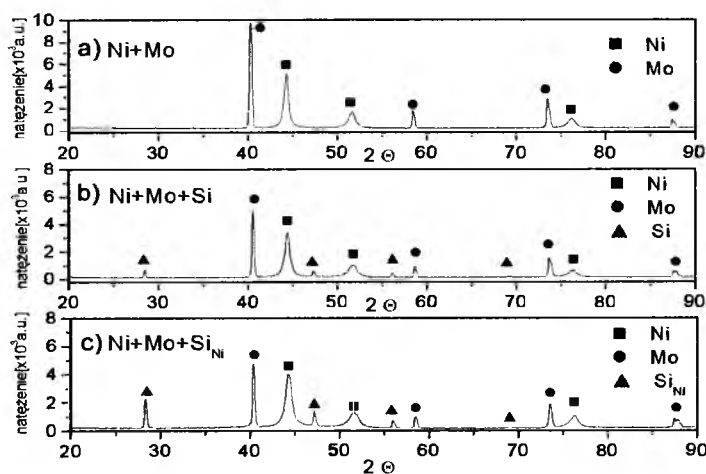
Ilość proszku Si_{Ni} zdyspergowanego w kąpeli niklowej wpływa również na grubość otrzymanych powłok $\text{Ni}+\text{Mo}+\text{Si}_{\text{Ni}}$. Na rysunku 20 widać, że wraz ze wzrostem ilości proszku od 20 g dm^{-3} do 60 g dm^{-3} , grubość powłoki rośnie od $110 \mu\text{m}$ do $160 \mu\text{m}$. Efekt ten spowodowany jest tym, że wraz ze wzrostem zawartości proszku w kąpeli wzrasta prawdopodobieństwo zabudowania cząstki zawiesiny w osnowie kompozytu.



Rys. 20. Zależność grubości powłoki Ni+Mo+SiNi od ilości proszku SiNi w kąpiel, $j = 100 \text{ mA cm}^{-2}$, $q = 500 \text{ C cm}^{-2}$.

7.2. Wpływ warunków osadzania na skład fazowy i morfologię powłok kompozytowych w stanie wyjściowym

Na otrzymanych dyfraktogramach powłok kompozytowych Ni+Mo, Ni+Mo+Si i Ni+Mo+SiNi występują refleksy dyfrakcyjne pochodzące od niklowej fazy tworzącej osnowę oraz od krystalicznych proszków molibdenu lub molibdenu i krzemu (Rys. 21). Wynik ten potwierdza kompozytowy charakter badanych powłok. Dodatkowo stwierdzono, że jakościowy skład fazowy otrzymanych powłok nie zależy od stosowanych warunków prądowych osadzania.



Rys. 21. Dyfraktogramy rentgenowskie powłok kompozytowych: a) Ni+Mo, b) Ni+Mo+Si i c) Ni+Mo+SiNi w stanie wyjściowym $j = 100 \text{ mA cm}^{-2}$, $q = 360 \text{ C cm}^{-2}$.

Dyfraktogram wykonany dla powłoki Ni+Mo+Si_{Ni} (Rys. 21c) wskazuje, że natężenia odpowiednich refleksów pochodzących od fazy Si_{Ni} są większe od odpowiednich natężeń refleksów fazy Si, co świadczy o większej zawartości krzemu w powłoce Ni+Mo+Si_{Ni} w porównaniu do jego zawartości w powłoce Ni+Mo+Si.

Wielkość krystalitów niklu, wyznaczona metodą Halla [195], wynosi około 24 nm dla powłok kompozytowych Ni+Mo oraz około 15 nm dla powłok Ni+Mo+Si_{Ni} i w obu przypadkach jest mniejsza od wielkości krystalitów powłoki niklowej (48 nm). Zatem w procesie elektrolitycznego osadzania otrzymano powłoki o nanokrystalicznej osnowie niklowej. Należy dodać, że wprowadzenie do osnowy kompozytu cząstek krzemu powoduje zmniejszenie wielkości krystalitów osnowy w porównaniu do powłoki Ni+Mo. Wartości zniekształceń sieciowych drugiego rodzaju $\langle \Delta a/a \rangle$, wyznaczone tą samą metodą, dla powłok kompozytowych Ni+Mo i Ni+Mo+Si_{Ni} wynoszą odpowiednio $2,8 \times 10^{-3}$ oraz $3,1 \times 10^{-3}$ i są porównywalne ze zniekształceniami sieciowymi powłoki niklowej ($2,6 \times 10^{-3}$). Zatem proszek krzemu zabudowany w powłokę kompozytową, zawierającą molibden, praktycznie nie zmienia naprężeń sieciowych w osnowie niklowej.

Porównując natężenia refleksów niklu stanowiącego osnowę kompozytu z natężeniami refleksów polikrystalicznego niklu o chaotycznej orientacji krystalitów, wyznaczono gęstość biegunową płaszczyzn $p(hkl)$, zgodnie ze wzorem [195]:

$$p(hkl) = \frac{\left(\frac{I}{I_{Ni}} \right)}{\left(\frac{\sum I}{\sum I_{Ni}} \right)} \quad (31)$$

gdzie: I - natężenie refleksów osnowy niklowej, I_{Ni} - natężenie refleksów polikrystalicznego niklu o chaotycznej orientacji krystalitów (wzorzec).

Stwierdzono, że obecność cząstek molibdenu i krzemu w powłoce kompozytowej nieznacznie wpływa na zmianę gęstości biegunowej $p(hkl)$ osnowy niklowej (Tab. 1). Przy czym, w strukturze badanych powłok obserwuje się zwiększenie gęstości biegunowej płaszczyzn (111), co świadczy o zwiększonym udziale krystalitów zorientowanych płaszczyznami (111) równolegle do podłoża w porównaniu z ilością tak samo zorientowanych krystalitów w polikrystalicznym niklu. Natomiast wartości gęstości biegunowej $p(hkl)$ krystalitów ułożonych równolegle do podłoża pozostałymi płaszczyznami, zwłaszcza (100),

są mniejsze od jedności, co świadczy o mniejszym udziale tych krystalitów w badanych powłokach w porównaniu z odpowiednimi krystalitami w polikrystalicznym niklu. Wystąpienie tendencji wzrostu krystalitów w kierunku [111] - prostopadłym do powierzchni podłoża jest spowodowane blokowaniem wzrostu w pozostałych kierunkach, szczególnie [100]. Zjawisko to może mieć charakter elektrochemiczny, tzn. w czasie elektrolitycznego otrzymywania powłok na krystalitach o określonej orientacji może zachodzić reakcja wydzielania wodoru i adsorbowanie się $\text{Ni}(\text{OH})_2$, wytrącanego wskutek alkalizowania się roztworu w przestrzeni przykatodowej. Efekt ten hamuje przebieg reakcji redukcji jonów niklowych i zmniejsza liczbę krystalitów o danej orientacji.

Tab. 1. Wartości gęstości biegunowej $p(hkl)$ różnych płaszczyzn osnowy niklowej w powłokach otrzymanych przy $j = 100 \text{ mA cm}^{-2}$, $q = 500 \text{ C cm}^{-2}$.

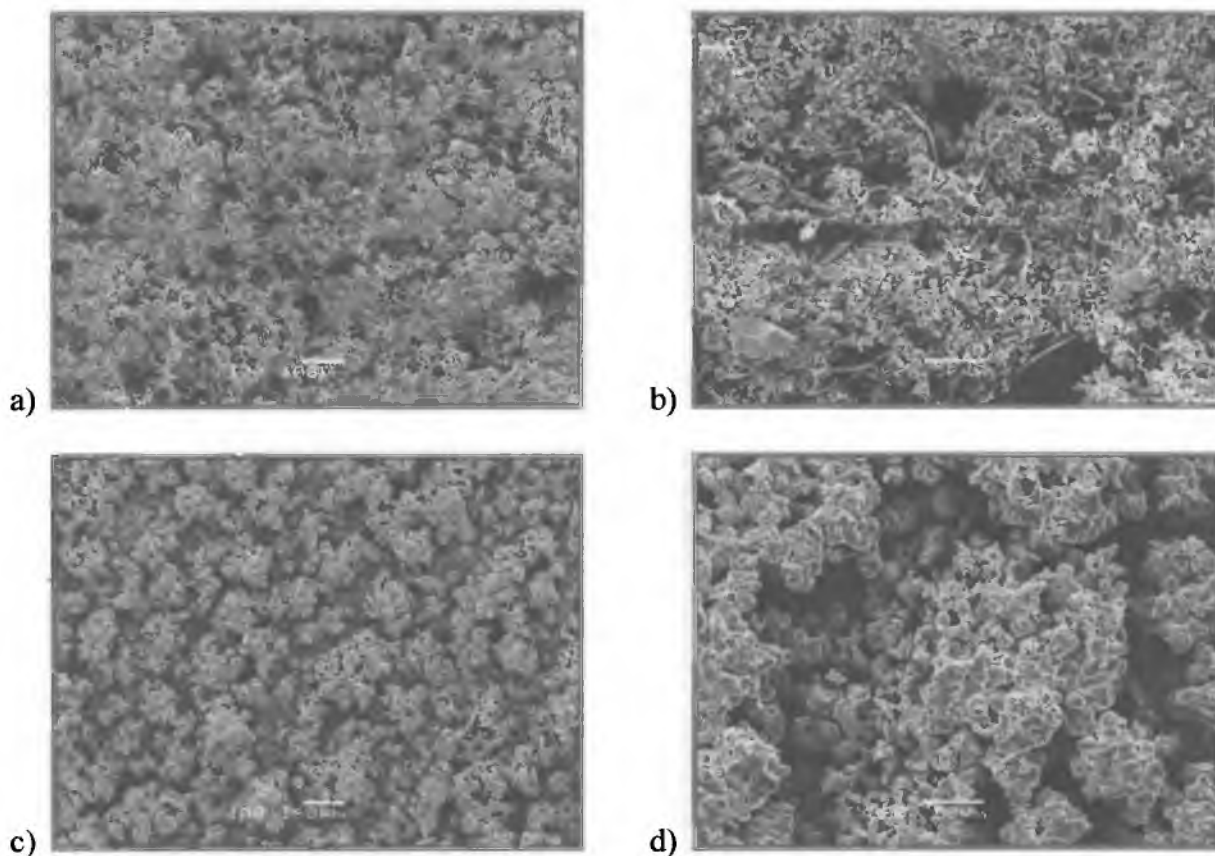
(hkl)	Ni $p(hkl)$	Ni+Mo $p(hkl)$	Ni+Mo+Si $p(hkl)$	Ni+Mo+Si _{Ni} $p(hkl)$
(111)	1,16	1,12	1,09	1,10
(100)	0,88	0,80	0,77	0,80
(220)	0,90	0,93	0,97	1,01
(311)	0,95	0,96	0,99	0,93

Zarówno powłoki kompozytowe Ni+Mo jak i Ni+Mo+Si_{Ni} charakteryzowały się szarą, matową powierzchnią, której morfologia jest zależna od zawartości cząstek Mo i Si_{Ni} w kąpeli galwanicznej oraz od zastosowanych warunków prądowych osadzania. Charakterystyczną cechą powłok w stanie wyjściowym jest znacznie rozwinięta topografia powierzchni (Rys. 22).

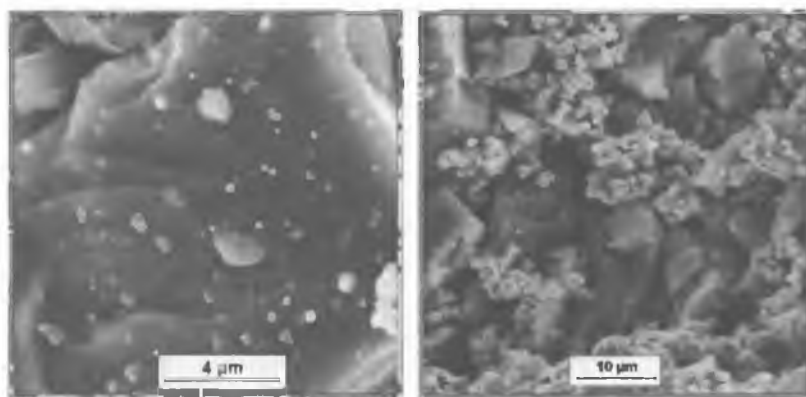
Osnowę kompozytów Ni+Mo jak i Ni+Mo+Si_{Ni} tworzą krystality elektrolitycznie osadzonego niklu wzrastające zarówno na powierzchni zabudowywanych składników kompozytu Si_{Ni} i Mo, jak i na samej osnowie. Zjawisko to stanowi potwierdzenie dwojakiego, homogenne i heterogenne, mechanizmu zarodkowania i wzrostu osnowy niklowej w powłokach Ni+Mo jak i Ni+Mo+Si_{Ni}. Mechanizm homogeny polega na klasycznej elektrokryształizacji niklu na powierzchni katody, natomiast mechanizm heterogeny oparty jest o adsorpcję jonów niklowych na powierzchni cząstek proszku (Rys. 23 i Rys.24).

Heterogeny sposób zarodkowania i wzrostu osnowy powoduje „oblepianie” niklem składników kompozytu i powstawanie charakterystycznej wysepkowej powierzchni powłoki,

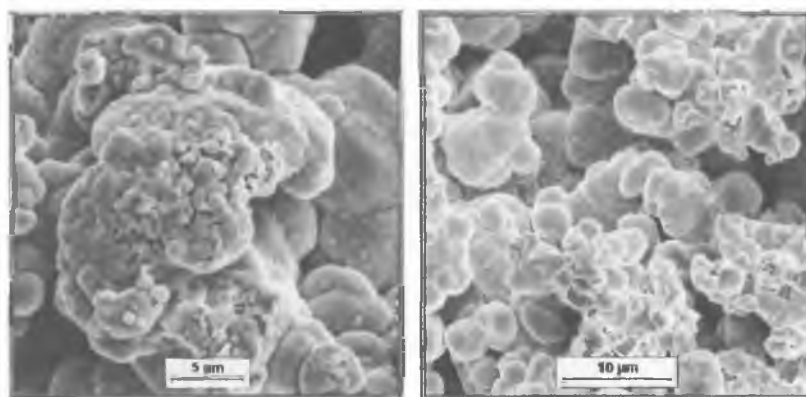
poprzecinanej długimi wąskimi porami w przypadku powłok Ni+Mo oraz porami cylindrycznymi w przypadku powłok Ni+Mo+Si_{Ni}. Ponadto, w przypadku powłok Ni+Mo+Si_{Ni} obserwuje się obecność, zróżnicowanych w swej formie, cząstek poniklowanego krzemu obok znacznie większych cząstek molibdenu zabudowanych w osnowę kompozytu. Stąd należy przypuszczać, że pory występujące w powłokach Ni+Mo zostały częściowo zabudowane mniejszymi cząstkami Si_{Ni}.



Rys. 22. Morfologia powierzchni powłok: a, b) Ni+Mo+Si_{Ni} i c, d) Ni+Mo; $j = 100 \text{ mA cm}^{-2}$, $q = 360 \text{ C cm}^{-2}$.



Rys. 23. Morfologia powierzchni powłoki Ni+Mo+Si_{Ni}; $j = 100 \text{ mA cm}^{-2}$, $q = 360 \text{ C cm}^{-2}$.



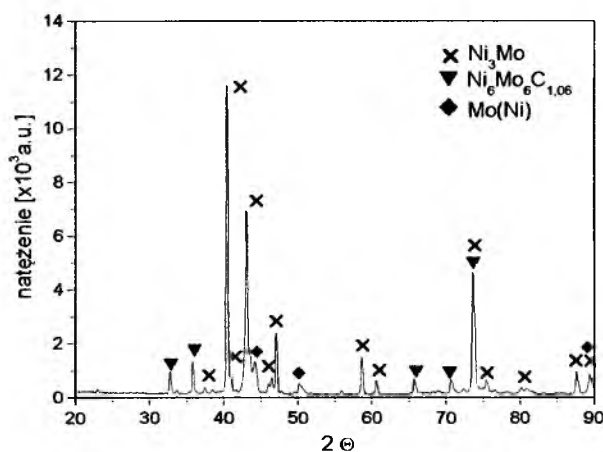
Rys. 24. Morfologia powierzchni powłoki Ni+Mo; $j = 100 \text{ mA cm}^{-2}$, $q = 360 \text{ C cm}^{-2}$.

8. OKREŚLENIE WPLYWU OBRÓBKIE CIEPLNEJ POWŁOK KOMPOZYTOWYCH NA ICH SKŁAD FAZOWY I MORFOLOGIĘ POWIERZCHNI

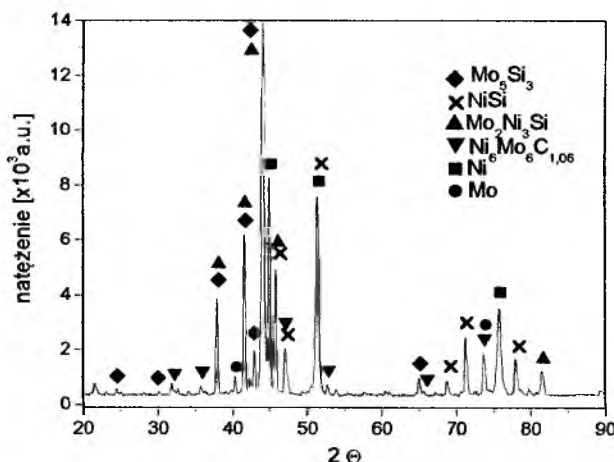
8.1. Obróbka cieplna w atmosferze argonu

Rentgenowska analiza fazowa wykazała, że wskutek obróbki cieplnej w atmosferze argonu (Rozdz. 6.3, str. 52) w powłokach kompozytowych, obok już istniejących faz, pojawiły się nowo utworzone fazy międzymetaliczne i roztwory stałe. Tak otrzymane materiały zostały poddane badaniom korozyjnym w środowisku alkalicznym.

W przypadku powłoki Ni+Mo w wyniku reakcji osnowy niklowej z wbudowanym proszkiem molibdenu powstał związek międzymetaliczny Ni_3Mo i roztwór stały molibdenu w niklu $\text{Mo}(\text{Ni})$. Dodatkowo, obecność fazy $\text{Ni}_6\text{Mo}_6\text{C}_{1,06}$ świadczy o dyfuzji węgla z podłoża stalowego do powłoki co wpływa na zwiększenie jej przyczepności (Rys. 25). Natomiast, przeprowadzona analiza składu fazowego powłok Ni+Mo+Si_{Ni} wykazała obecność faz Ni i Mo (co świadczy o pewnej ilości nieprzereagowanych składników kompozytu) oraz obecność nowych faz: Mo_5Si_3 , NiSi , $\text{Mo}_2\text{Ni}_3\text{Si}$ i $\text{Ni}_6\text{Mo}_6\text{C}_{1,06}$ (Rys. 26). Należy dodać, że niejednorodność rozkładu składników kompozytu w osnowie niklowej powłok w stanie wyjściowym (Rys. 27), wpływa na zróżnicowanie powierzchniowego składu fazowego powłok kompozytowych poddanych obróbce cieplnej.



Rys. 25. Dyfraktogram powłoki kompozytowej Ni+Mo (70 % wag. Ni, 30 % wag. Mo), poddanej obróbce cieplnej w temperaturze 1370 K przez 1h w atmosferze argonu.



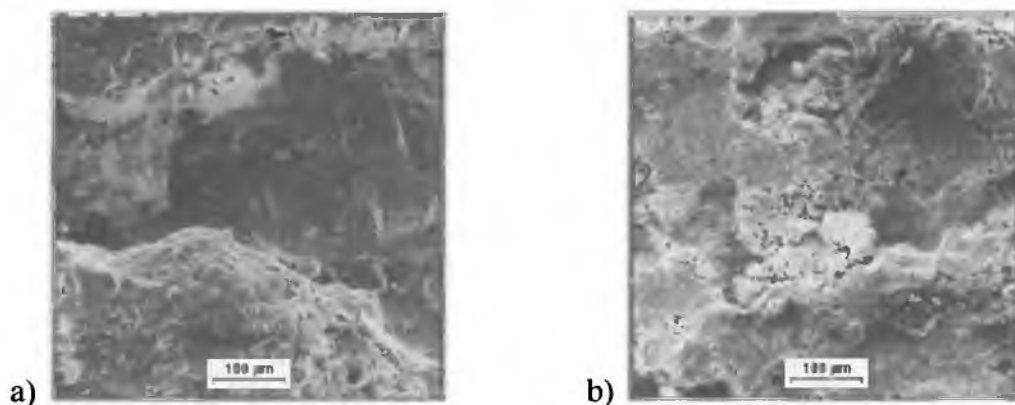
Rys. 26. Dyfraktogram powłoki kompozytowej Ni+Mo+SiNi (52 % wag. Ni, 29% wag. Mo i 19 % wag. Si) poddanej obróbce cieplnej w temperaturze 1370 K przez 1h w atmosferze argonu.



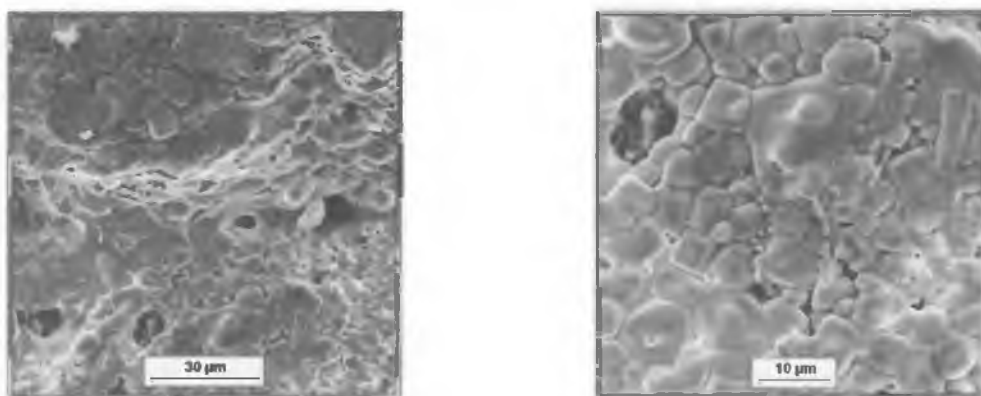
Lp.	Ni (% wag.)	Mo (% wag.)	Si (% wag.)
1	94	4	2
2	9	9	82
3	5	93	2

Rys. 27. Skład chemiczny (punktowy) na powierzchni powłoki Ni+Mo+SiNi (52% wag. Ni, 29% wag. Mo i 19% wag. Si) w stanie wyjściowym.

Powłoki Ni+Mo i Ni+Mo+SiNi po obróbce cieplnej charakteryzują się odmienną morfologią powierzchni w porównaniu do morfologii odpowiednich powłok w stanie wyjściowym (Rys. 22, Rys. 28 i Rys. 29). Badania powierzchni powłok poddanych obróbce cieplnej wskazują na przereagowanie składników kompozytu. Świadczy o tym jednorodna struktura powierzchni - bez wyraźnych obszarów typowych dla powłok w stanie wyjściowym. Dodatkowo, zdjęcia powłoki kompozytowej Ni+Mo wykonane techniką SEM ujawniają obecność charakterystycznych podłużnych pustek i porów (Rys. 28), charakterystycznych dla stanu wyjściowego. Najbardziej jednorodną powierzchnią charakteryzuje się powłoka Ni+Mo+SiNi, przy czym, również w tym przypadku stwierdzono obecność cylindrycznych i głębokich porów (Rys. 29).



Rys. 28. Morfologia powierzchni powłok a) Ni+Mo (70% wag. Ni, 30% wag. Mo) i b) Ni+Mo+Si_{Ni} (52% wag. Ni, 29% wag. Mo i 19% wag. Si) po obróbce cieplnej w temperaturze 1370 K przez 1h w atmosferze argonu.



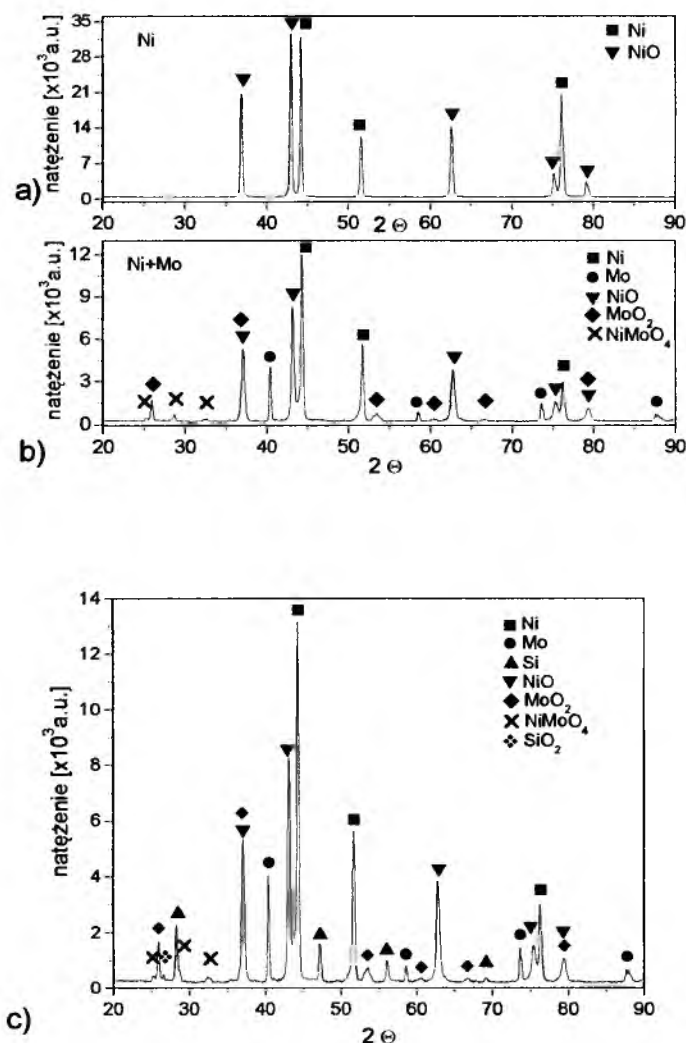
Rys. 29. Morfologia powierzchni powłoki Ni+Mo+Si_{Ni} (52% wag. Ni, 29% wag. Mo i 19% wag. Si) po obróbce cieplnej w temperaturze 1370 K przez 1h w atmosferze argonu.

8.2. Obróbka cieplna w atmosferze powietrza

Obróbka cieplna powłok kompozytowych przeprowadzona w atmosferze powietrza w temperaturze 970 K przez 1 godzinę miała na celu otrzymanie na powierzchni powłoki produktów utlenienia składników kompozytu. Elektrody z tak przygotowaną powierzchnią zostały poddane badaniu pod kątem przydatności jako materiał anodowy w procesie elektrolitycznego wydzielania tlenu.

Jakościowa analiza fazowa przeprowadzona dla powłoki Ni po obróbce cieplnej w atmosferze powietrza wykazała, że na jej powierzchni powstał tlenek NiO (Rys. 30 a). Natomiast, w przypadku powłok kompozytowych Ni+Mo i Ni+Mo+Si_{Ni} stwierdzono zróżnicowany, rodzajem powstałych tlenków, skład fazowy (Rys. 30 b, c). W strukturze tych powłok wykryto także obecność pewnej ilości niezwiązanego niklu i molibdenu,

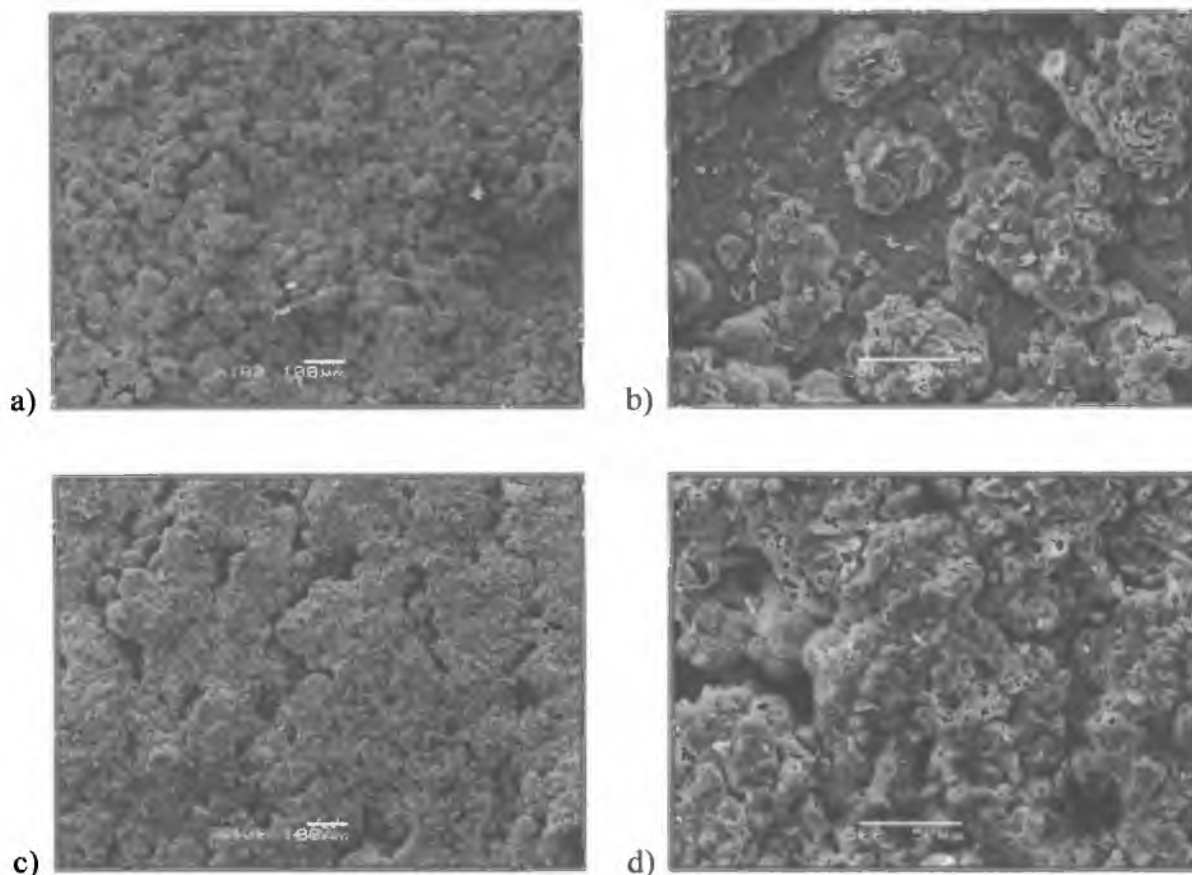
prawdopodobnie spasywowanych w tych warunkach obróbki cieplnej, współwystępujących z nowo utworzonymi fazami tj. NiO, MoO₂, NiMoO₄ oraz dodatkowo z fazą SiO₂ w przypadku powłoki Ni+Mo+Si_{Ni}.



Rys. 30. Dyfraktogramy powłok: a) Ni, b) Ni+Mo (70 % wag. Ni, 30 % wag. Mo) i c) Ni+Mo+Si_{Ni} (52 % wag. Ni, 29 % wag. Mo i 19 % wag. Si) po obróbce cieplnej w temperaturze 970 K przez 1h w atmosferze powietrza.

Zarówno powłoki Ni+Mo jak i Ni+Mo+Si_{Ni}, po przeprowadzonej obróbce cieplnej charakteryzują się całkowicie odmienną morfologią powierzchni w porównaniu do morfologii powłok w stanie wyjściowym (Rys. 22 i Rys. 31). Stwierdzono, że wygrzewanie w temperaturze 970 K, powoduje „wyrównywanie” powierzchni poprzez zmniejszenie wielkości oraz ilości wysepek i porów. Należy też zauważyć, że utlenienie powierzchni

powoduje zmianę jej koloru na ciemno-grafitowy co związane jest ze zmianą składu fazowego powłoki.

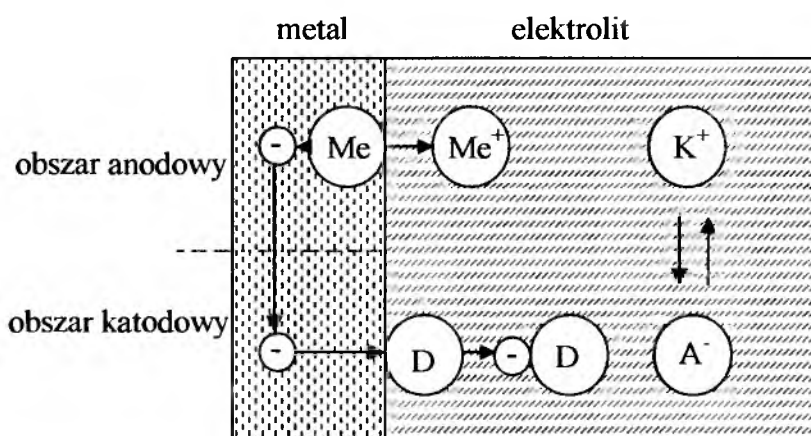


Rys. 31. Morfologia powłok kompozytowych: a, b) Ni+Mo (70% wag. Ni, 30% wag. Mo), c, d) Ni+Mo+Si_{Ni} (52% wag. Ni, 29% wag. Mo i 19 % wag. Si) po obróbce cieplnej w temperaturze 970 K przez 1h w atmosferze powietrza.

9. ELEKTROCHEMICZNA CHARAKTERYSTYKA ODPORNOŚCI KOROZYJNEJ POWŁOK KOMPOZYTOWYCH W ŚRODOWISKU ALKALICZNYM

Czynnikiem decydującym o odporności korozyjnej otrzymanych powłok kompozytowych w stanie wyjściowym jest rozmiar cząstek oraz zdolność do pasywacji zabudowanego składnika, wpływające na rozwinięcie i stan powierzchni elektrody. Dodatkowo, odpowiednio przeprowadzona obróbka cieplna materiału elektrody prowadzi do związania ze sobą składników powłoki w fazy międzymetaliczne oraz do zmniejszenia rozwinięcia powierzchni co również wpływa na zmianę szybkości procesów korozyjnych.

Na rysunku 32 przedstawiono schemat pracy ogniwa korozyjnego powstałego w wyniku zetknięcia materiału elektrody z elektrolitem. Wiadomo, że przepływ prądu w takim ogniwie (tj. jonów w elektrolicie oraz elektronów w metalu) powoduje polaryzację jego biegunów co prowadzi do zahamowania reakcji katodowych i anodowych odpowiedzialnych za proces korozji elektrochemicznej. Jednakże, w procesach korozji elektrochemicznej należy uwzględnić także udział depolaryzatorów takich jak tlen z powietrza lub jony wodorowe. Wiadomo, że proces katodowy i anodowy są ściśle ze sobą sprzężone, stąd odbiór elektronów przez depolaryzator z obszaru katodowego ułatwia przebieg reakcji anodowej i przyspiesza proces korozyjny zachodzący na materiale elektrody.



Rys. 32. Schemat pracy ogniwa korozyjnego: (–) - elektrony, Me⁺ - jon metalu, D - depolaryzator, Me - metal w fazie stałej, K⁺ - kation, A⁻ - anion.

W procesach korozyjnych największe znaczenie mają dwie reakcje katodowe, często zachodzące równocześnie:

- depolaryzacja wodorowa - łatwo zachodząca w środowiskach kwaśnych, oraz znacznie wolniej w środowiskach obojętnych i alkalicznych; polegająca na redukcji jonu wodorowego do wodoru gazowego, zgodnie z reakcją:



- depolaryzacja tlenowa - przebiegająca w roztworach obojętnych i alkalicznych, przy swobodnym dostępie powietrza; polegająca na redukcji tlenu cząsteczkowego, rozpuszczonego w elektrolicie do jonu hydroksylowego (wodorotlenowego), zgodnie z reakcją:



Należy dodać, że w wyniku przedstawionych reakcji katodowych mogą powstawać trudno rozpuszczalne produkty, wówczas proces korozji także zostaje zahamowany.

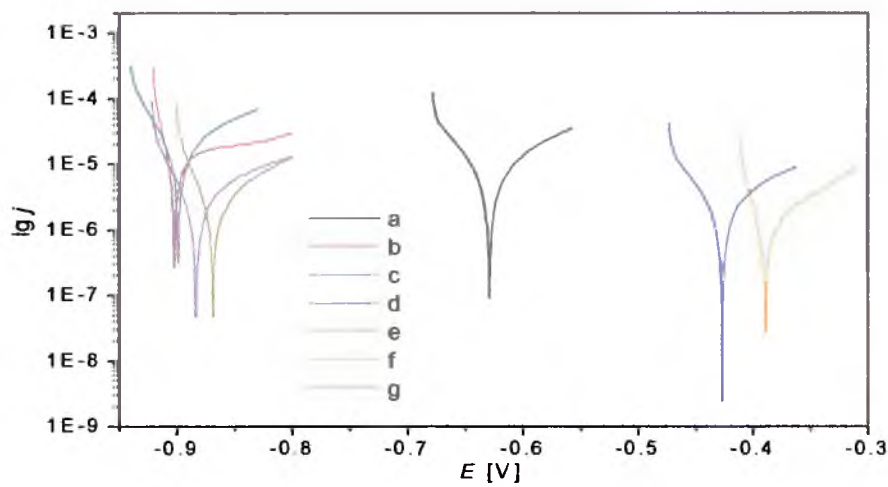
W wyniku przebiegu reakcji katodowych oraz anodowych, potencjał korodującego materiału przyjmuje wartość pośrednią o charakterze potencjału mieszanego, zwanego potencjałem korozyjnym E_{kor} , któremu odpowiada gęstość prądu korozyjnego j_{kor} . Na krzywej polaryzacji $\lg j = f(E)$ korodującego materiału, można więc wyróżnić dwa obszary: i) anodowy - ilustrujący przebieg reakcji korozji i ii) katodowy - odpowiadający depolaryzacji wodorowej i/lub tlenowej.

9.1. Potencjodynamiczna charakterystyka odporności korozyjnej powłok kompozytowych przed i po obróbce cieplej

Charakterystyka odporności korozyjnej dwu- i trój- składnikowych powłok kompozytowych przed i po obróbce cieplnej w atmosferze argonu i powietrza została przeprowadzona na powłoce Ni+Mo o zawartości molibdenu 30 % wag. oraz powłoce Ni+Mo+Si_{Ni} o porównywalnej zawartości Mo (29 % wag.) i zawartości Si 19 % wag. Dla celów porównawczych parametry korozyjne wyznaczono także dla elektrody niklowej. Badania odporności korozyjnej przeprowadzono w 5M roztworze KOH zgodnie z procedurą opisaną w rozdziale 5.2.2.

Na podstawie zarejestrowanych krzywych potencjodynamicznych $\lg j = f(E)$ (Rys. 33), wyznaczono wartości: gęstości prądu korozyjnego j_{kor} , potencjału korozyjnego E_{kor} oraz oporu

polaryzacji R_p . Wyznaczono również katodowy b_c i anodowy b_a współczynnik nachylenia prostych Tafela. Parametry charakteryzujące odporność korozyjną badanych powłok przedstawiono w tabeli 2.



Rys. 33. Zależności $\lg j = f(E)$ dla powłok: a) Ni w stanie wyjściowym, b) Ni+Mo w stanie wyjściowym, c) Ni+Mo+Si_{Ni} w stanie wyjściowym, d) Ni+Mo po obróbce cieplnej w argonie 1370 K, 1h, e) Ni+Mo po obróbce cieplnej w powietrzu 970 K, 1h, f) Ni+Mo+Si_{Ni} po obróbce cieplnej w argonie 1370 K, 1h, g) Ni+Mo+Si_{Ni} po obróbce cieplnej w powietrzu 970 K, 1h.

Tab. 2. Parametry korozyjne wyznaczone dla powłok Ni, Ni+Mo i Ni+Mo+Si_{Ni} w stanie wyjściowym oraz po obróbce cieplnej w atmosferze argonu i powietrza.

Rodzaj powłoki	E_{kor} [mV]	j_{kor} [$\mu A\ cm^{-2}$]	R_p [$k\Omega\ cm^2$]	b_a [mV dec ⁻¹]	b_c [mV dec ⁻¹]
Ni W stanie wyjściowym	-629	9,78	1,84	122	63
Ni+Mo W stanie wyjściowym	-902	15,71	0,51	192	20
Ni+Mo+Si _{Ni} W stanie wyjściowym	-899	19,81	0,68	123	42
Ni+Mo Po obróbce cieplnej w argonie	-427	2,79	5,91	119	55
Ni+Mo Po obróbce cieplnej w powietrzu	-869	3,01	3,49	108	31
Ni+Mo+Si _{Ni} Po obróbce cieplnej w argonie	-389	1,21	6,29	95	32
Ni+Mo+Si _{Ni} Po obróbce cieplnej w powietrzu	-884	2,36	4,45	99	22

Najmniejsze wartości oporu polaryzacji i największe wartości gęstości prądu korozyjnego dla powłok Ni+Mo i Ni+Mo+Si_{Ni} w stanie wyjściowym wskazują na ich najniższą, spośród badanych powłok kompozytowych, odporność korozyjną. Fakt ten jest tłumaczony stosunkowo dużą podatnością molibdenu na utlenianie w środowisku alkalicznym i jego największą spośród stosowanych proszków granulacją, powodującą duże rozwinięcie powierzchni elektrody i zwiększającą przez to podatność materiału na korozję. Ponadto, wprowadzenie trzeciego składnika w postaci cząstek krzemu do osnowy niklowej powoduje nieznaczne podwyższenie gęstości prądu korozyjnego. Efekt ten tłumaczony jest obecnością dwóch różnych faz zabudowanych do osnowy niklowej, pozostających ze sobą w bezpośrednim kontakcie, co sprzyja powstawaniu w agresywnym środowisku licznych, lokalnych mikroogniw korozyjnych na powierzchni elektrody. Generalnie należy stwierdzić, że powłoki kompozytowe w stanie wyjściowym charakteryzują się niewielką odpornością korozyjną w środowisku alkalicznym.

Stwierdzono, że w przypadku powłok Ni+Mo i Ni+Mo+Si_{Ni} poddanych obróbce cieplnej w atmosferze argonu lub powietrza wartości gęstości prądu korozyjnego są niższe a wartości oporu polaryzacji większe w porównaniu do odpowiednich parametrów wyznaczonych dla powłok w stanie wyjściowym. Dodatkowo, wartość potencjału korozyjnego wyznaczona dla powłok po obróbce cieplnej jest przesunięta w kierunku wartości dodatnich. Należy zauważyć, że najwyższą wartością potencjału korozyjnego charakteryzują się powłoki Ni+Mo i Ni+Mo+Si_{Ni} poddane obróbce cieplnej w atmosferze argonu. Natomiast w przypadku powłok kompozytowych poddanych obróbce cieplnej w atmosferze powietrza wartość E_{kor} jest niższa niż wartość E_{kor} wyznaczona dla powłoki niklowej.

Porównując parametry korozyjne powłok kompozytowych po obróbce cieplnej w atmosferze argonu i powietrza stwierdzono, że obróbka cieplna w powietrzu jest przyczyną pogorszenia odporności korozyjnej powłok Ni+Mo i Ni+Mo+Si_{Ni} w porównaniu do powłok poddanych obróbce cieplej w argonie, przy czym najbardziej odporną na agresywne działanie alkalicznego środowiska korozyjnego okazuje się być powłoka Ni+Mo+Si_{Ni} poddana obróbce cieplnej w argonie. Charakteryzuje się ona najmniejszą wartością gęstości prądu korozyjnego i największą wartością oporu polaryzacji.

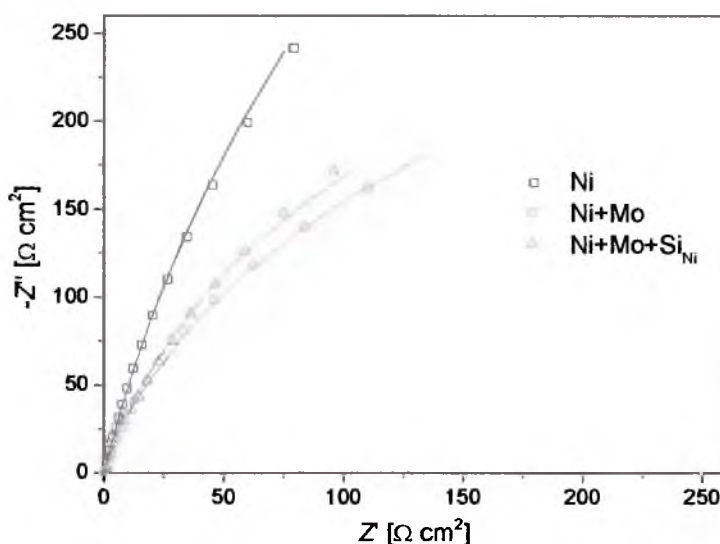
Wartości współczynników kierunkowych prostych Tafela b_c i b_a określają rodzaj reakcji kontrolującej szybkość korozji badanego materiału i wskazują, że na badanych powłokach

kompozytowych procesy korozyjne kontrolowane są przez reakcję anodową. Wynika stąd, że katodowe procesy korozyjne tj. depolaryzacja wodorowa i/lub tlenowa zachodzą stosunkowo łatwo na badanych materiałach.

9.2. Charakterystyka odporności korozyjnej powłok kompozytowych przed i po obróbce cieplej wyznaczona metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej

Badania powłok kompozytowych wykonane metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej, w potencjale korozyjnym, przeprowadzono zgodnie z procedurą opisaną w rozdziale 5.3.1 i 5.3.2.

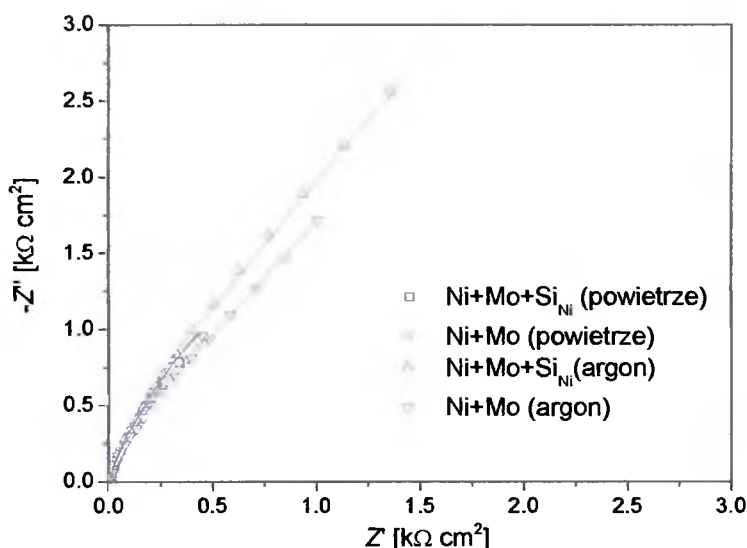
Na rysunku 34 przedstawiono widma Nyquista dla powłok Ni, Ni+Mo i Ni+Mo+Si_{Ni} w stanie wyjściowym. Otrzymane widma charakteryzują się niedomkniętym półokręgiem dla którego współczynnik dyspersji ϕ zmienia się w granicach od 0,85 do 0,89.



Rys. 34. Widma Nyquista wyznaczone dla powłok: Ni, Ni+Mo i Ni+Mo+Si_{Ni} w stanie wyjściowym, w potencjale korozyjnym; symbole - punkty doświadczalne, linia ciągła - aproksymacja wybranym modelem EEC.

Obecność półokręgu wskazuje na kontrolę aktywacyjną procesu korozyjnego, gdzie czynnikiem limitującym jest szybkość przeniesienia ładunku przez granicę faz. Oznacza to, że na powłokach w stanie wyjściowym nie występują zjawiska pasywacji utrudniające odprowadzenie produktów i dalsze roztwarzanie materiału elektrody przez co procesy korozyjne zachodzą na nich najłatwiej.

Na rysunku 35 przedstawiono widma Nyquista dla powłok Ni+Mo i Ni+Mo+Si_{Ni} po obróbce cieplnej w atmosferze argonu i powietrza. Na otrzymanych widmach obserwuje się występowanie słabo wykształconego półokręgu w zakresie wyższych częstotliwości, który przechodzi w zależność liniową w zakresie niższych częstotliwości, co świadczy o dyfuzyjnej kontroli procesów korozyjnych.

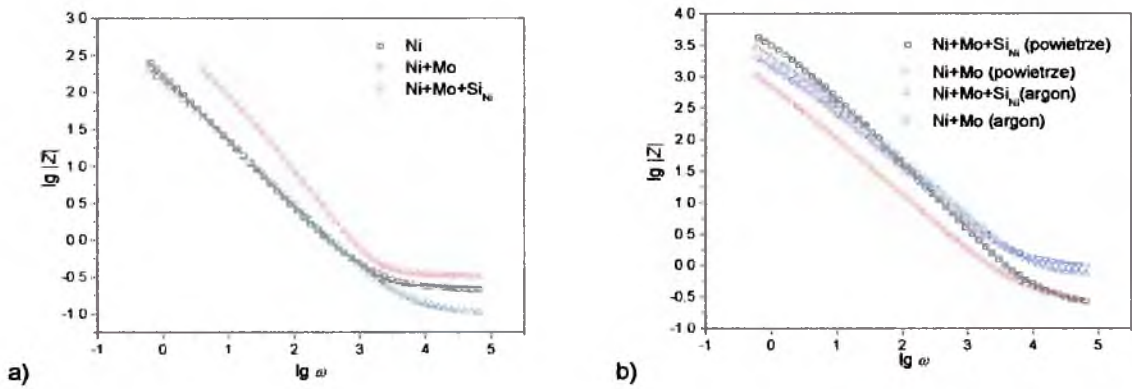


Rys. 35. Widma Nyquista wyznaczone dla powłok: Ni+Mo i Ni+Mo+Si_{Ni} poddanych obróbce cieplnej w atmosferze argonu, 1370 K, 1h i powietrza 970 K, 1h w potencjale korozyjnym; symbole - punkty doświadczalne, linia ciągła - aproksymacja wybranym modelem EEC.

Liniowy obszar zależności $-Z''(\omega) = f(Z'(\omega))$ na płaszczyźnie zespolonej świadczy o powolnym dostarczaniu depolaryzatora do powierzchni korodującego materiału lub o powolnym odprowadzaniu produktów korozji w stosunku do szybkiego procesu przeniesienia ładunku. Oznacza to, że na powierzchni powłoki tworzy się warstwa pasywna blokująca dostęp jonów elektrolitu do powierzchni elektrody, oraz utrudniająca odpływ produktów korozji w głąb elektrolitu.

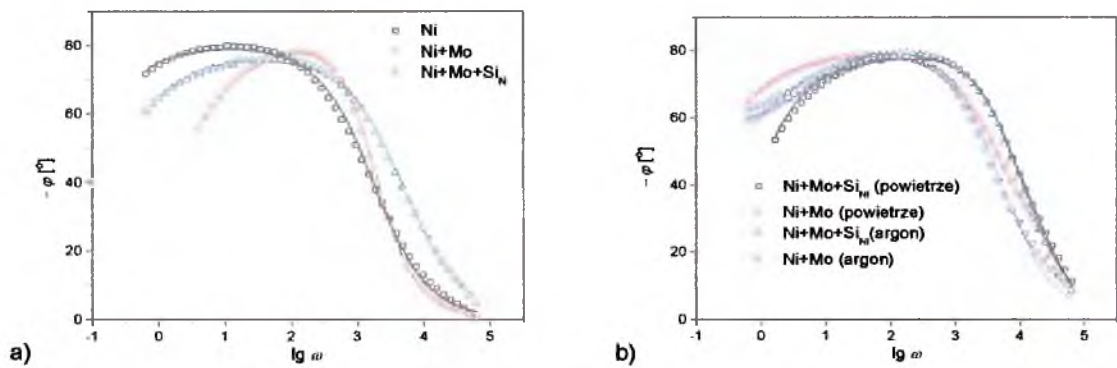
Stwierdzono, że dla wszystkich badanych powłok kompozytowych po obróbce cieplnej wartości składowych impedancji $Z'(\omega)$ i $-Z''(\omega)$ oraz modułu $|Z|$ (Rys. 36 a i b) są większe w porównaniu z odpowiednimi wartościami otrzymanymi dla powłok w stanie wyjściowym, co świadczy o dużo większej wartości oporu polaryzacji powłok po obróbce cieplnej. Dla półnieskończonej dyfuzji liniowej (reprezentowanej w EEC przez element Warburga) teoretyczna wartość nachylenia liniowych zależności w zakresie średnich częstotliwości na

wykresach $\lg |Z| = f(\lg (\omega))$ powinna wynosić -0,5, natomiast dla kontroli aktywacyjnej nachylenie to powinno wynosić -1. Wyznaczone dla badanych materiałów nachylenia przyjmują wartości z przedziału od -0,83 do -0,85. Co sugeruje, że mechanizm procesów korozyjnych zachodzących na granicy faz ma złożony, aktywacyjno-dyfuzyjny charakter.



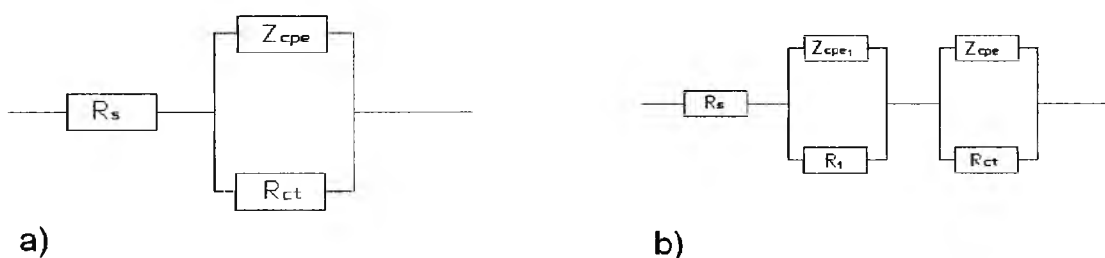
Rys. 36. Widma Bodego $\lg |Z| = f(\lg (\omega))$ wyznaczone dla powłok: Ni, Ni+Mo i Ni+Mo+Si_{Ni} a) w stanie wyjściowym i b) po obróbce cieplnej w atmosferze argonu, 1370 K, 1h i powietrza 970 K, 1h w potencjale korozyjnym; symbole - punkty doświadczalne, linia ciągła - aproksymacja wybranym modelem EEC.

Na rysunku 37 a i b przedstawiono zależności kąta przesunięcia fazowego w funkcji $\lg (\omega)$, ujawniające występowanie maksymalnej wartości φ w szerokim zakresie częstotliwości. Stwierdzono, że najszerszy zakres w którym φ jest niezależne od $\lg (\omega)$ występuje dla powłok kompozytowych poddanych obróbce cieplej w argonie, co świadczy o ich największej odporności na korozję [230].



Rys. 37. Widma Bodego $-\varphi = f(\lg (\omega))$ wyznaczone dla powłok: Ni, Ni+Mo i Ni+Mo+Si_{Ni} a) w stanie wyjściowym i b) po obróbce cieplnej w atmosferze argonu, 1370 K, 1h i powietrza 970 K, 1h w potencjale korozyjnym; symbole - punkty doświadczalne, linia ciągła - aproksymacja wybranym modelem EEC.

Parametry charakteryzujące odporność korozyjną powłok Ni, Ni+Mo i Ni+Mo+Si_{Ni} wyznaczono również aproksymując otrzymane dane eksperymentalne dwoma elektrycznymi obwodami zastępczymi. W przypadku powłok w stanie wyjściowym wykorzystano model Randlesa, w którym kondensator zastąpiono elementem CPE (1CPE, Rys. 38a). Natomiast dla powłok po obróbce cieplnej w atmosferze argonu lub powietrza wykorzystano model Voighta (2CPE, Rys. 38b), który złożony jest z dwóch szeregowo połączonych układów 1CPE [231-233].



Rys. 38. Elektryczne obwody zastępcze stosowane do opisu procesu elektrochemicznego: a) 1CPE, b) 2CPE.

W wyniku aproksymacji danych eksperymentalnych modelem 1CPE otrzymano cztery parametry: R_s , R_p , T , ϕ . Natomiast stosując model 2CPE otrzymano siedem parametrów: R_s , R_1 , T_1 , ϕ_1 , R_p , T , ϕ . Należy dodać, że obliczone zgodnie ze wzorem (12) wartości błędów χ^2 (rzędu 10^{-4}) świadczą o dobrej zgodności widm teoretycznych z widmami uzyskanymi eksperymentalnie.

Parametry wyznaczone metodą EIS charakteryzujące odporność korozyjną powłok przedstawiono w tabeli 3.

Tab. 3. Parametry korozyjne powłok kompozytowych: Ni+Mo, Ni+Mo+Si_{Ni} oraz powłoki niklowej wyznaczone metodą EIS ($R_s = 0,28 \Omega \text{ cm}^2$).

Rodzaj powłoki	E_{kor} [mV]	R_p [$k\Omega \text{ cm}^2$]	R_f	j_{kor}/R_f [$\Omega \text{ cm}^2$]	ϕ
Ni W stanie wyjściowym	-629	1,89	20,4	$4,79 \times 10^{-7}$	0,96
Ni+Mo W stanie wyjściowym	-902	0,56	129,1	$1,22 \times 10^{-7}$	0,86
Ni+Mo+Si _{Ni} W stanie wyjściowym	-899	0,64	142,7	$1,39 \times 10^{-7}$	0,85
Ni+Mo Po obróbce cieplnej w argonie	-427	5,79	29,3	$9,52 \times 10^{-8}$	0,91
Ni+Mo Po obróbce cieplnej w powietrzu	-869	3,49	43,3	$6,95 \times 10^{-8}$	0,87
Ni+Mo+Si _{Ni} Po obróbce cieplnej w argonie	-389	6,29	32,4	$3,73 \times 10^{-8}$	0,92
Ni+Mo+Si _{Ni} Po obróbce cieplnej w powietrzu	-884	4,45	46,8	$5,04 \times 10^{-8}$	0,88

Współczynnik dyspersji częstotliwościowej ϕ dla wszystkich badanych powłok jest różny od jedności, co wskazuje na odchylenie impedancji elementu CPE od idealnej reaktancji pojemnościowej. Dla powłok kompozytowych w stanie wyjściowym Ni+Mo i Ni+Mo+Si_{Ni} parametr ϕ wynosił 0,85, dla powłok po obróbce cieplnej zmieniał się w granicach od 0,87 do 0,91, natomiast dla powłoki niklowej wynosił 0,96. Co wskazuje, że powłoki kompozytowe w stanie wyjściowym charakteryzują się o wiele większą niejednorodnością chemiczną i bardziej złożoną topografią powierzchni materiału elektrodowego w porównaniu do powłok kompozytowych po obróbce cieplnej. Taka struktura powierzchni elektrody może prowadzić, w wyniku zetknięcia powierzchni powłoki z elektrolitem, do zwiększenia liczby lokalnych mikroogniw i wzrostu szybkości procesów korozyjnych.

Wartości wyznaczonych parametrów R_f (Rozdz.5.3.1, str. 45) wskazują na znaczne zmniejszenie elektrochemicznie aktywnej powierzchni powłok kompozytowych poddanych obróbce cieplej (od 3 do 4,5 razy) w porównaniu do powłok w stanie wyjściowym.

Dodatkowo, aby ilościowo scharakteryzować rzeczywistą odporność korozyjną materiału badanej elektrody, wyznaczono współczynnik j_{kor}/R_f uwzględniający elektrochemicznie aktywną powierzchnię. Otrzymane wyniki wskazują, że fazy powstałe w strukturze powłok Ni+Mo+Si_{Ni} po obróbce cieplnej w argonie, czyli mono- i bi- metaliczne krzemki (Mo₅Si₃, NiSi, Mo₂Ni₃Si), wyraźnie poprawiają rzeczywistą odporność korozyjną materiału elektrody. W szczególności, szybkość korozji tych powłok jest około 2,5 razy

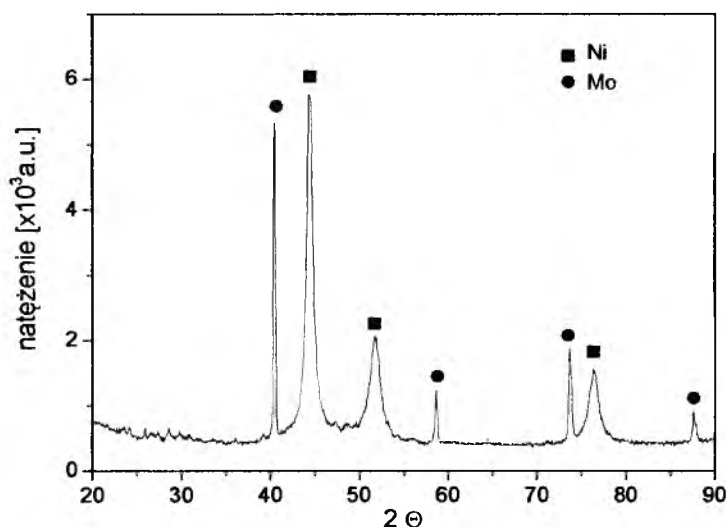
mniejsza w porównaniu do powłoki Ni+Mo poddanej analogicznej obróbce cieplnej, 3,5 razy mniejsza w porównaniu do powłok Ni+Mo i Ni+Mo+Si_{Ni} w stanie wyjściowym oraz około 13 razy mniejsza w porównaniu do powłoki niklowej.

Należy podkreślić, że wartości oporu polaryzacji otrzymane metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej są zgodne z wynikami otrzymanymi w oparciu o analizę według metody Sterna-Gearyego (Tab. 2 i Tab. 3).

10. ELEKTROCHEMICZNA CHARAKTERYSTYKA POWŁOK KOMPOZYTOWYCH W PROCESACH KATODOWYCH NA PRZYKŁADZIE ELEKTROLITYCZNEGO WYDZIELANIA WODORU

Proces elektrolitycznego wydzielania wodoru HER (Hydrogen Evolution Reaction) badano na powłokach dwu- i trój- składnikowych zawierających osnowę niklową, do której zostały wbudowane cząstki Mo, oraz Mo i Si. Badania procesu wydzielania wodoru przeprowadzono na elektrodach Ni+Mo i Ni+Mo+Si_{Ni} w stanie wyjściowym, na elektrodzie Ni+Mo+Si_{Ni} poddanej obróbce cieplnej w argonie oraz na elektrodzie niklowej.

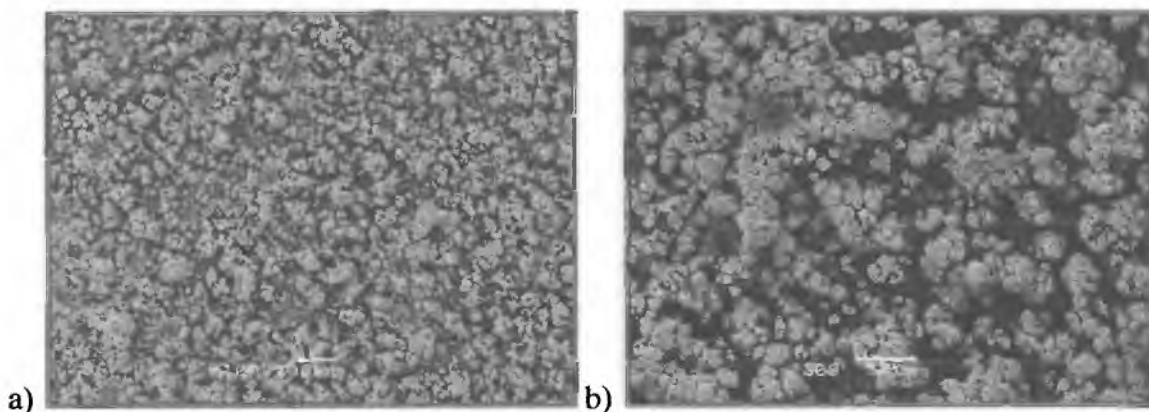
Należy zauważyć, że proces elektrolitycznego wydzielania wodoru badano w środowisku silnie alkalicznym, co w przypadku powłok kompozytowych Ni+Mo+Si_{Ni} prowadziło do chemicznego ługowania krzemu z powierzchni, można zatem stwierdzić, że krzem w powłoce Ni+Mo+Si_{Ni} spełniał rolę modyfikatora rozwinięcia powierzchni. Tak otrzymane powłoki oznaczono jako Ni+Mo_{Si}. Na rysunku 39 przedstawiono dyfraktogram otrzymany dla powłoki Ni+Mo_{Si}. Wykonana jakościowa analiza składu fazowego potwierdziła brak refleksów wskazujących na obecność fazy Si.



Rys. 39. Dyfraktogram powłoki kompozytowej Ni+Mo+Si_{Ni} po wylugowaniu krzemu w środowisku alkalicznym.

Na rysunku 40 przedstawiono zdjęcia morfologii powierzchni powłoki Ni+Mo_{Si} wykonane za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego. Jak widać, badana powłoka charakteryzuje się znacznie rozwiniętą powierzchnią w porównaniu do powłok w stanie

wyjściowym. Należy dodać, że tak zmodyfikowana powierzchnia jest podobna do powierzchni niklu Raneya, stosowanego jako katodowy materiał elektrodowy [18-21], i może wykazywać szczególną aktywność w procesie elektrolitycznego wydzielania wodoru [25]. Dodatkowo, na skutek rozwinięcia powierzchni odsłonięte zostają cząstki zabudowanego molibdenu, które również mogą spełniać rolę katalizatora w procesie wydzielania wodoru.



Rys. 40. Morfologia powierzchni powłoki Ni+Mo+Si_{Ni} po wylugowaniu krzemu w środowisku alkalicznym.

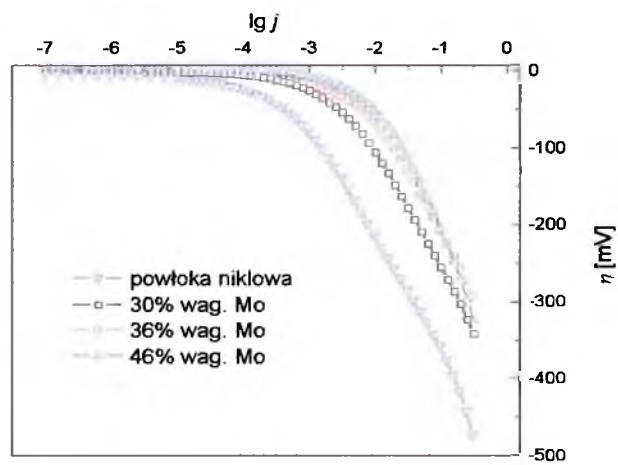
Parametry kinetyczne charakteryzujące elektrolityczny proces wydzielania wodoru na powłokach Ni+Mo i Ni+MoSi wyznaczono w oparciu o galwanostatyczne krzywe polaryzacji oraz metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej.

10. 1. Galwanostatyczna charakterystyka procesu wydzielania wodoru na powłokach kompozytowych

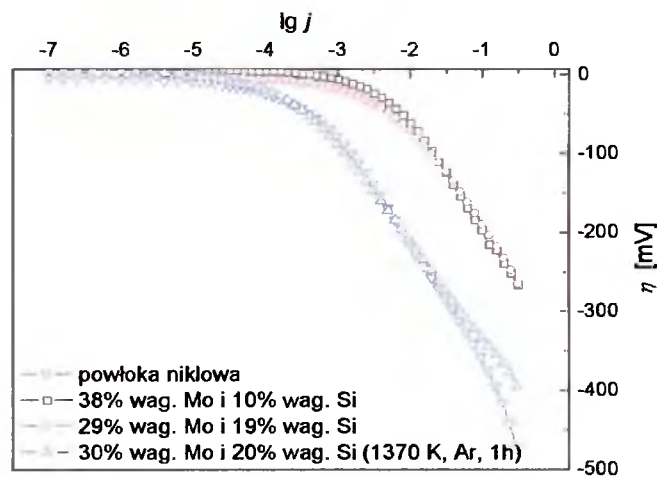
Galwanostatyczne badania polaryzacji elektrody przeprowadzono zgodnie z procedurą opisaną w rozdziale 5.2.1. Z liniowych części wykresów $\eta = f(\lg j)$ wyznaczono charakterystyczne parametry procesu wydzielania wodoru dotyczące: mechanizmu (współczynnik kierunkowy prostej b [V dec⁻¹]) i szybkości procesu wydzielania wodoru (gęstość prądu wymiany j_0 [A cm⁻²]). Dodatkowo, wyznaczono wartości η_{100} (wartości nadpotencjału przy gęstości prądowej $j = -100$ mA cm⁻²), które posłużyły do oceny zdolności badanego materiału do elektrowydzielania wodoru [234].

Z otrzymanych krzywych polaryzacji (Rys. 41 i Rys. 42) wynika, że powłoki kompozytowe są bardziej aktywne w procesie wydzielania wodoru w porównaniu do powłoki niklowej. Przyczynę zmiany aktywności elektrod kompozytowych należy wiązać z

obecnością molibdenu, który spełnia rolę aktywatora [25, 209] oraz ze strukturą powierzchni, która w porównaniu do elektrody niklowej, jest bardziej rozwinięta.



Rys. 41. Zależności $\eta = f(\lg j)$ wyznaczone dla powłok kompozytowych Ni+Mo i powłoki niklowej w procesie wydzielania wodoru w 5 M roztworze KOH.



Rys. 42. Zależności $\eta = f(\lg j)$ wyznaczone dla powłok kompozytowych Ni+MoSi i powłoki niklowej w procesie wydzielania wodoru w 5 M roztworze KOH.

Wartości parametrów równania Tafela $\eta = a + b \lg |j|$ dla procesu wydzielania wodoru przedstawiono w tabeli 4. Należy zauważyć, że wyznaczone wartości nadpotencjału wydzielania wodoru η_{100} , są mniejsze dla powłok kompozytowych niż dla powłoki niklowej oraz, że wartości gęstości prądu wymiany dla powłok kompozytowych są od dziesięciu do ponad trzydziestu razy większe w porównaniu do powłoki niklowej, co świadczy o tym, że

obecność dodatkowych składników w powłoce powoduje wzrost szybkości wydzielania wodoru w porównaniu do powłoki niklowej. Należy dodać, że powłoki Ni+MoSi charakteryzują się największymi wartościami j_0 , co może być związane ze wzrostem elektrochemicznie aktywnej powierzchni elektrody spowodowanym wylugowaniem krzemu.

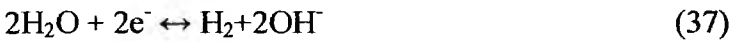
Tab. 4. Wartości parametrów równania Tafela $\eta = a + b \lg |j|$ dla procesu wydzielania wodoru.

Rodzaj powłoki	% wag. Mo / % wag. Si	b [mV dec ⁻¹]	j_0 [mA cm ⁻²]	η_{100} [mV]
Ni	-/-	-121	0,18	-358
Ni+Mo	30/-	-153	2,15	-255
Ni+Mo	36/-	-154	4,43	-220
Ni+Mo	46/-	-147	5,43	-215
Ni+MoSi	38/10	-136	6,36	-189
Ni+MoSi	29/19	-139	4,30	-196
Ni+Mo+Si _{Ni} po obróbce cieplnej w argonie	30/20	-165	0,15	-333

Katodowe wydzielanie wodoru w roztworach alkalicznych jest reakcją przebiegającą dwuetapowo, według mechanizmu Volmera-Heyrovskiego lub Volmera-Tafela. Mechanizm ten opisują równania:



lub sumarycznie:



gdzie M i MH oznacza odpowiednio metal elektrody i zaadsorbowany na powierzchni elektrody atom wodoru. W pierwszym etapie (zgodnie z reakcją (34) tj. reakcją Volmera) dochodzi do zaadsorbowania atomu wodoru. W drugim etapie następuje natomiast utworzenie wodoru cząsteczkowego: i) w reakcji elektrochemicznej desorpcji zaadsorbowanego na powierzchni elektrody wodoru (zgodnie z reakcją (35) tj. reakcją Heyrovskiego) lub ii) w

reakcji chemicznej desorpcji czyli rekombinacji dwóch sąsiednich, zaadsorbowanych atomów wodoru i utworzeniu cząsteczki wodoru (zgodnie z reakcją (36) tj. reakcją Tafela).

Mechanizm procesu wydzielania wodoru zakładający reakcję Volmera i Heyrovskiego [12, 21, 25, 208, 209, 235] przewiduje, że współczynnik kierunkowy b jest równy 116,3 mV dec⁻¹ dla reakcji (34) lub 38,8 mV dec⁻¹ dla reakcji (35), przy założeniu, że temperatura $T = 293$ K oraz, że współczynniki przenoszenia β_1 i β_2 są równe 0,5. Wiadomo też, że gdy współczynnik $b = 116,3$ mV dec⁻¹ wtedy niemożliwe jest określenie, który z etapów jest etapem limitującym proces HER (tzw. rds - rate determining step) [235-237]. Jednakże biorąc pod uwagę fakt, że stopień pokrycia powierzchni przez zaadsorbowany wodór powinien rosnać wraz ze wzrostem ujemnego nadpotencjału, wtedy etapem limitującym powinna być reakcja (35).

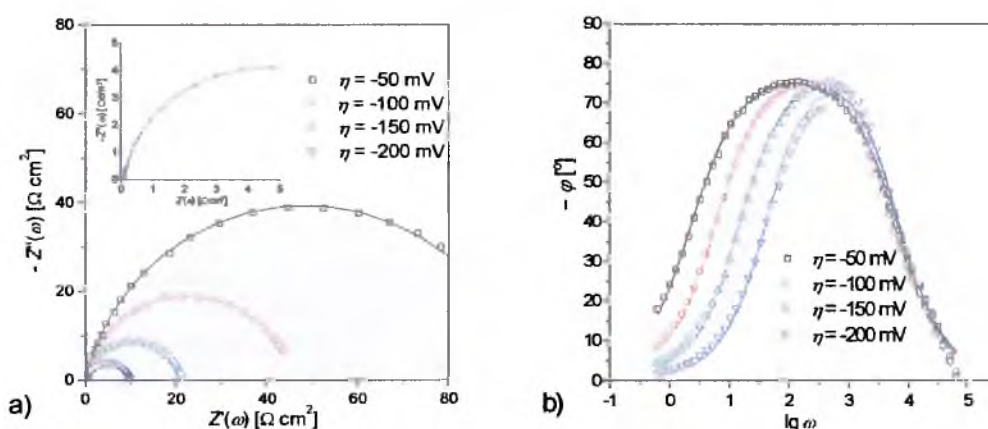
Wartości współczynnika b dla badanych elektrod kompozytowych mieszczą się w zakresie 136-154 mV dec⁻¹ i są większe w porównaniu z wartością b uzyskaną dla elektrody niklowej. Wyznaczone wartości współczynnika kierunkowego b otrzymane dla powłok Ni, Ni+Mo, Ni+Mo_{Si} wyraźnie wskazują na to, że proces jest kontrolowany przez reakcję Heyrovskiego. Należy też dodać, że otrzymane wartości współczynnika kierunkowego b dla powłok kompozytowych i powłoki niklowej są wyższe niż wartości wyznaczone teoretycznie, co sugeruje, że cząstki molibdenu i/lub osnowa niklowa mogą być pokryte cienką warstwą tlenków. Tlenki niklu i molibdenu nieznacznie hamują przeniesienie ładunku przez granicę faz stwarzając dodatkową barierę potencjału, którą należy „pokonać” w celu uaktywnienia lub zredukowania tych tlenków w procesie wydzielania wodoru [13, 238, 239].

10.2. Charakterystyka powłok kompozytowych w procesie wydzielania wodoru wyznaczona metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej

Charakterystykę katodowych materiałów elektrodowych w procesie wydzielania wodoru przeprowadzono metodą EIS zgodnie z procedurą opisaną w rozdziale 5.3.1. i 5.3.2. Do badań wybrano powłokę Ni+Mo o zawartości molibdenu 36 % wag., powłokę Ni+Mo_{Si} o porównywalnej zawartości Mo (38 % wag.) i zawartości Si 10 % wag. oraz powłokę niklową w stanie wyjściowym.

Na rysunku 43a i b przedstawiono odpowiednio wykresy Nyquista i Bodego otrzymane dla powłoki niklowej w procesie wydzielania wodoru. Należy zauważyć, że w całym zakresie stosowanych częstotliwości, na płaszczyźnie zespolonej występuje jeden półokrąg o średnicy

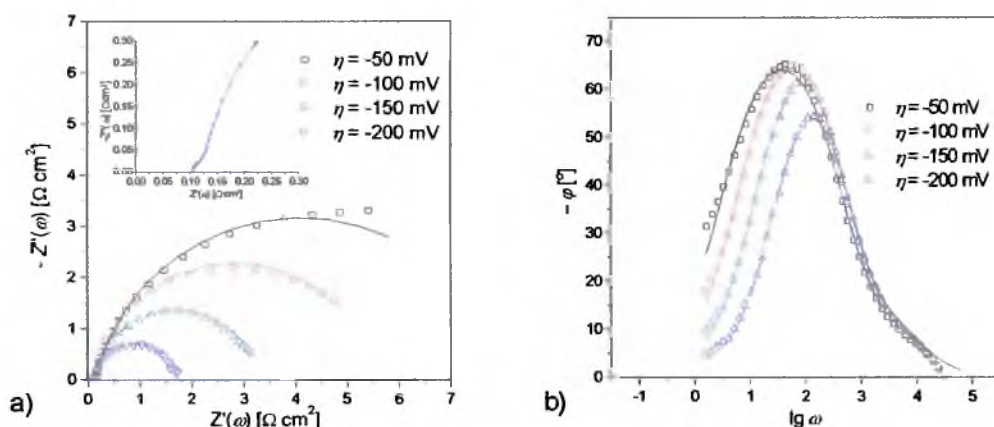
zależnej od przyłożonego nadpotencjału elektrody, co wskazuje, że badany proces elektrochemiczny jest kontrolowany przez stałą czasową $\tau = R_{ct}C_{dl}$. Natomiast na wykresie $-\varphi = f(\lg(\omega))$ widać, że otrzymane krzywe charakteryzują się występowaniem maksimum, które wraz ze wzrostem nadpotencjału maleje oraz przesuwają się w stronę wyższych częstotliwości, co należy wiązać z kinetyką procesu HER. Ponadto, kierunek przesuwania się maksimum kąta φ wskazuje na zmniejszanie się stałej czasowej sumarycznego procesu elektrochemicznego, a zatem na wzrost szybkości badanego procesu wraz ze wzrostem nadpotencjału elektrody.



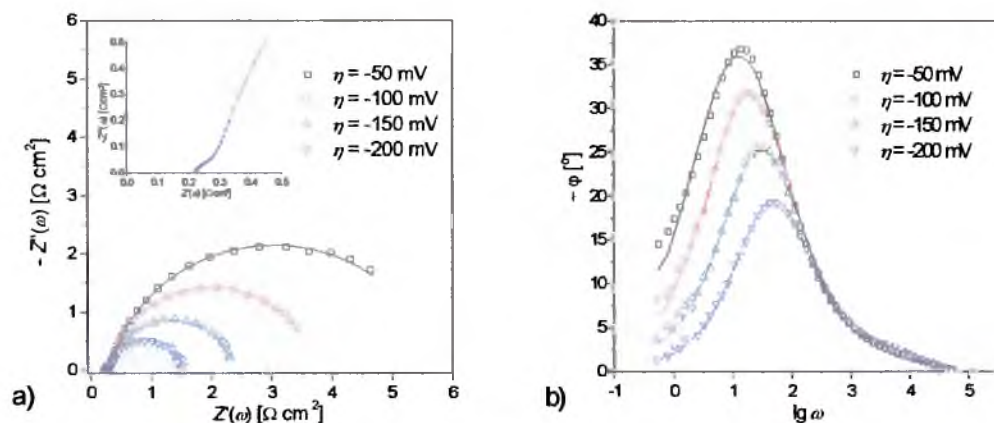
Rys. 43. Widma a) Nyquista i b) Bodego $-\varphi = f(\lg(\omega))$ wyznaczone dla powłoki Ni w procesie wydzielania wodoru w 5M roztworze KOH; symbole - punkty doświadczalne, linia ciągła - aproksymacja wybranym modelem EEC.

Na rysunkach 44a i 45a przedstawiono wykresy Nyquista otrzymane dla powłok kompozytowych Ni+Mo i Ni+Mo_{Si} charakteryzujące się obecnością dwóch półokręgów. Stwierdzono, że średnica pierwszego półokręgu, występującego w obszarze wysokich częstotliwości, nie zależy od przyłożonego nadpotencjału i związana jest z geometrią elektrody [25, 154, 208, 213]. Wykazano również, że średnica drugiego półokręgu występującego w obszarze niższych częstotliwości maleje wraz ze wzrostem nadpotencjału elektrody, co spowodowane jest zmniejszaniem się oporu przeniesienia ładunku i wzrostem szybkości badanego procesu w funkcji nadpotencjału. Należy dodać, że na widmach Nyquista, przy wyższych nadpotencjałach i niższych częstotliwościach, obserwuje się niewielki rozrzut danych doświadczalnych, co związane jest z intensywnym wydzielaniem wodoru na bardzo rozwiniętej powierzchni elektrody.

Rysunki 44b i 45b przedstawiają wykresy Bodego otrzymane dla powłok kompozytowych Ni+Mo i Ni+MoSi₃, charakteryzujące się obecnością dwóch obszarów, przy czym, jedynie w obszarze niższych częstotliwości wartość kąta φ zależy od nadpotencjału tj. maleje oraz przesuwa się w stronę wyższych częstotliwości.



Rys. 44. Widma a) Nyquista i b) Bodego $-\varphi = f(\lg(\omega))$ wyznaczone dla powłoki Ni+Mo w procesie wydzielania wodoru w 5M roztworze KOH; symbole - punkty doświadczalne, linia ciągła - aproksymacja wybranym modelem EEC.



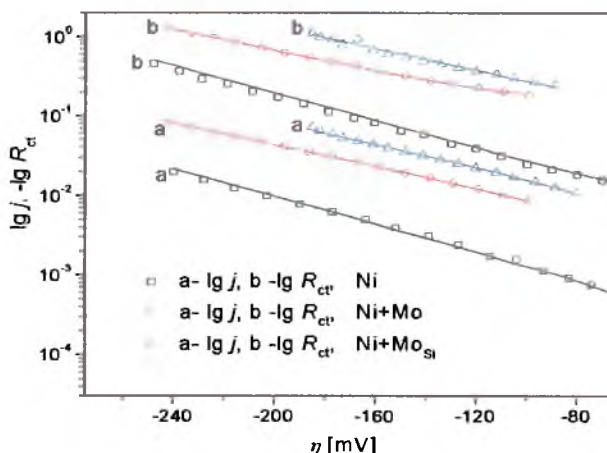
Rys. 45. Widma a) Nyquista i b) Bodego $-\varphi = f(\lg(\omega))$ wyznaczone dla powłoki Ni+MoSi₃ w procesie wydzielania wodoru w 5M roztworze KOH; symbole - punkty doświadczalne, linia ciągła - aproksymacja wybranym modelem EEC.

Eksperymentalne widma impedancyjne otrzymane dla elektrody niklowej aproksymowano modelem 1CPE, w którym pojemność podwójnej warstwy elektrycznej zastąpiono elementem CPE (Rozdz.9.2, Rys. 38a). Natomiast dla elektrod Ni+Mo i Ni+MoSi₃

na podstawie analizy wysoko- i nisko- częstotliwościowych obszarów widm Nyquista i Bodego, wybrano model 2CPE (Rozdz.9.2, Rys. 38b). Należy dodać, że obliczone zgodnie ze wzorem (12) wartości błędów χ^2 (rzędu 10^{-4}) świadczą o dobrej zgodności widm teoretycznych z widmami uzyskanymi eksperymentalnie.

Wyznaczony współczynnik dyspersji częstotliwościowej ϕ dla wszystkich badanych powłok jest różny od jedności, co wskazuje na odchylenie impedancji elementu CPE od idealnej reaktancji pojemnościowej. W szczególności, dla powłok kompozytowych Ni+Mo i Ni+MoSi parametr ϕ zmienia się w granicach od 0,79 do 0,87, a dla powłoki niklowej wynosi 0,96. Można stąd wnioskować, że powłoki kompozytowe w stanie wyjściowym charakteryzują się o wiele większą niejednorodnością chemiczną i bardziej złożoną topografią w porównaniu do elektrody niklowej. Taka struktura powierzchni elektrody prowadzi do rozkładu szybkości procesu HER na poszczególnych obszarach powierzchni elektrody.

Na rysunku 46 przedstawiono zależności $\lg j = f(\eta)$ i $-\lg R_{ct} = f(\eta)$ dla powłok Ni, Ni+Mo i Ni+MoSi w stanie wyjściowym. Porównując wartości gęstości prądu i oporu przeniesienia ładunku dla poszczególnych rodzajów materiałów elektrodowych, przy tych samych nadpotencjałach, można stwierdzić, że badane powłoki kompozytowe wykazują większą aktywność w procesie HER w porównaniu do powłoki niklowej. Należy dodać, że w przypadku powłoki Ni+MoSi, poddanej ługowaniu Si, wyznaczone wartości oporu przeniesienia ładunku R_{ct} są mniejsze w porównaniu do wartości R_{ct} wyznaczonych dla powłoki Ni+Mo, stąd wniosek, że obecność modyfikatora powierzchni w powłoce Ni+Mo+SiNi, przed obróbką chemiczną, powoduje wzrost aktywności badanego materiału w procesie wydzielania wodoru.



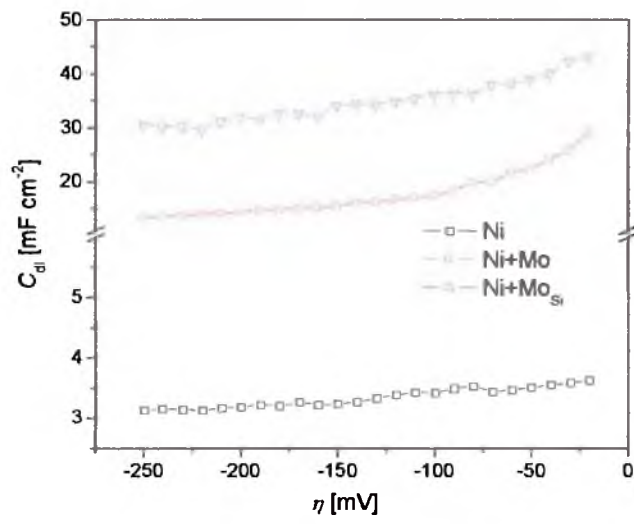
Rys. 46. Zależności a) $\lg j = f(\eta)$ i b) $-\lg R_{ct} = f(\eta)$ wyznaczone dla powłok: Ni, Ni+Mo i Ni+MoSi w procesie wydzielania wodoru w 5M roztworze KOH; symbole - punkty doświadczalne, linia ciągła - aproksymacja kinetyczna metodą NLS; $R_s = 0,26 \Omega \text{ cm}^2$.

Rysunek 47 przedstawia zależność pojemności podwójnej warstwy elektrycznej C_{dl} (gdzie C_{dl} wyznaczono na podstawie równań (17) i (18)) od nadpotencjału, dla powłok: Ni, Ni+Mo i Ni+MoSi w stanie wyjściowym. Stwierdzono, że wartości C_{dl} uzyskane dla badanych powłok kompozytowych maleją wraz ze wzrostem nadpotencjału elektrody w zakresie od -20 mV do -150 mV oraz, że są większe w porównaniu do wartości C_{dl} otrzymanych dla powłoki niklowej. Należy zauważyć, że zmiana C_{dl} , w tym przedziale wartości η , oznacza dynamiczną zmianę wielkości elektrochemicznie aktywnej powierzchni elektrody.

Przyczyną zmniejszania się wartości C_{dl} badanych elektrod wraz ze wzrostem nadpotencjału może być obecność pęcherzyków wydzielającego się wodoru, które z trudnością odrywają się od porowatej powierzchni powłoki powodując jej blokowanie. Należy dodać, że pojemność podwójnej warstwy elektrycznej praktycznie nie zależy od nadpotencjału dla $-\eta > 150 \text{ mV}$, co sugeruje wysycenie powierzchni elektrody powstającymi pęcherzykami wydzielającego się wodoru oraz wskazuje na reakcję (35) jako na reakcję limitującą proces HER.

Z wartości pojemności podwójnej warstwy elektrycznej C_{dl} można wyznaczyć wartości współczynnika rozwinięcia elektrochemicznie aktywnej powierzchni elektrody R_f (Rozdz.5.3.1, str. 45). W tabeli 5 zebrano parametry R_f wyznaczone dla badanych powłok przy wybranej wartości nadpotencjału $-\eta = 150 \text{ mV}$. Wysokie wartości współczynnika R_f dla powłok kompozytowych Ni+Mo oraz Ni+MoSi wskazują, że ich aktywność w procesie HER

wynika głównie ze wzrostu elektrochemicznie aktywnej powierzchni elektrody. Należy dodać, że w przypadku powłok Ni+MoSi, wzrost ten jest spowodowany powierzchniowym wylugowaniem krzemu.



Rys. 47. Zależność $C_{dl} = f(\eta)$ wyznaczona dla powłok: Ni, Ni+Mo i Ni+MoSi w stanie wyjściowym.

Tab. 5. Wartości parametru R_f dla powłok kompozytowych Ni+Mo i Ni+MoSi oraz powłoki niklowej wyznaczony metodą EIS.

Rodzaj powłoki	%wag. Mo / %wag. Si	$R_{f(-\eta = 150mV)}$
Ni	-	$1,6 \times 10^2$
Ni+Mo	36/-	$7,6 \times 10^2$
Ni+MoSi	38/10	$17,5 \times 10^2$

10.3. Kinetyka wydzielania wodoru na powłokach kompozytowych

Badania kinetyki procesu wydzielania wodoru przeprowadzono na powłokach kompozytowych Ni+Mo o zawartości molibdenu 36 % wag., Ni+Mo_{Si} o porównywalnej zawartości Mo (38 % wag.) i zawartości Si 10 % wag. oraz na powłoce niklowej

Zależności odwrotności oporu przeniesienia ładunku $1/R_{ct}$ oraz gęstości prądu j od nadpotencjału η , otrzymane na podstawie badań klasycznych oraz metodą EIS, posłużyły do określenia kinetyki procesu wydzielania wodoru na poszczególnych materiałach elektrodowych.

Wydzielanie wodoru w środowisku alkalicznym jest reakcją przebiegającą dwuetapowo, według mechanizmu Volmera-Tafela lub Volmera-Heyrovskiego (Rozdz.10.1, reakcje: 34-36). Szybkości reakcji 34, 35, 36 są określone następującymi równaniami [12, 20, 21, 209, 211]:

$$v_1 = k_1(1 - \theta)e^{(-\beta_1 f \eta)} - k_{-1}\theta e^{[(1-\beta_1) f \eta]} \quad (38)$$

$$v_2 = k_2\theta e^{(-\beta_2 f \eta)} - k_{-2}(1 - \theta)e^{[(1-\beta_2) f \eta]} \quad (39)$$

$$v_3 = k_3\theta^2 - k_{-3}(1 - \theta)^2 \quad (40)$$

gdzie k_i - stała szybkości reakcji i -tego etapu HER [$\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$], k_{-i} - stała szybkości reakcji odwrotnej i -tego etapu HER [$\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$], β_1 i β_2 - współczynniki przejścia elektronu odpowiednio dla reakcji (38) i (39), θ - stopień pokrycia powierzchni przez zaadsorbowany wodór, $f = F/RT$.

Szybkość reakcji Volmera v_1 i Heyrovskiego v_2 jest zależna od nadpotencjału elektrody oraz w przypadku reakcji (38) proporcjonalna do części powierzchni elektrody nie pokrytej zaadsorbowanym wodorem, natomiast w przypadku reakcji (39) proporcjonalna do części powierzchni elektrody pokrytej zaadsorbowanym wodorem. Natomiast szybkość reakcji Tafela v_3 jest proporcjonalna do kwadratu stopnia pokrycia powierzchni i nie wykazuje bezpośredniej zależności od nadpotencjału elektrody, należy jednak dodać, że stopień pokrycia powierzchni elektrody jest w pewnym zakresie funkcją nadpotencjału. Należy dodać, że dla małych nadpotencjałów wydzielania wodoru w równaniach (38), (39) i (40) należy uwzględnić szybkość reakcji odwrotnych.

Zgodnie z równaniami (38), (39) i (40) do opisanie kinetyki procesu elektrolitycznego wydzielania wodoru potrzebna jest znajomość: sześciu stałych szybkości, dwóch współczynników przejścia elektronu oraz wartości stopnia pokrycia powierzchni elektrody zaadsorbowanym wodorem, przy czym, biorąc pod uwagę warunek stanu równowagi szybkości etapów Volmera, Heyrovskiego i Tafela $v_1 = v_2 = v_3 = 0$ [12, 20, 21, 209, 211], można zmniejszyć liczbę niezależnych parametrów o k_{-2} i k_{-3} , które są określone następującymi równaniami:

$$k_{-2} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}, \quad (41)$$

$$k_{-3} = \frac{k_1^2 k_3}{k_{-1}^2} \quad (42)$$

Zakładając na podstawie wyznaczonych wartości współczynnika b prostej Tafela (Rozdz.10.1, Tab. 4) mechanizm Volmera-Heyrovskiego, bilans ładunku elektrycznego zużytego w procesie wydzielania wodoru, określa wzór:

$$\frac{j}{F} = -(v_1 + v_2) \quad (43)$$

dotatkowo, zakładając te same współczynniki przejścia dla reakcji (34) i (35) zależność gęstości prądu od nadpotencjału można wyrazić jako:

$$j = -F(v_1 + v_2) = \frac{2Fk_1k_2e^{-\beta f\eta}(1 - e^{2f\eta})}{(k_1 + k_2) + (k_{-1} + k_{-2})e^{f\eta}} \quad (44)$$

Należy dodać, że dla nadpotencjałów dużo większych od wartości potencjału równowagowego wydzielania wodoru, zaniedbać można szybkości reakcji odwrotnych, a równanie (44) przyjmuje postać:

$$j = 2Fk_{av}e^{-\beta f\eta} \quad (45)$$

gdzie $k_{av} = \frac{k_1 k_2}{k_1 + k_2}$ - średnia harmoniczna stałych szybkości etapów Volmera i Heyrovskiego.

Zgodnie z teorią Conwaya i Harringtona [25, 213, 240] do analizy eksperymentalnych danych zastosowano obwód zastępczy przedstawiający impedancję dla procesu HER, który składa się z oporu elektrolitu R_s szeregowo połączonego z równoległym układem elementu CPE i impedancji faradajowskiej Z_f :

$$\frac{1}{Z_f} = A + \frac{B}{i\omega + C} \quad (46)$$

gdzie:

$$A = \frac{1}{R_{ct}} = -F \left(\frac{\partial(\nu_1 + \nu_2)}{\partial \eta} \right)_0 \quad (47)$$

$$B = -\frac{F^2}{\sigma_1} \left(\frac{\partial(\nu_1 + \nu_2)}{\partial \theta} \right)_\eta \left(\frac{\partial(\nu_1 - \nu_2 - 2\nu_3)}{\partial \eta} \right)_0 \quad (48)$$

$$C = -\frac{F^2}{\sigma_1} \left(\frac{\partial(\nu_1 - \nu_2 - 2\nu_3)}{\partial \theta} \right)_\eta \quad (49)$$

gdzie σ_1 - ładunek potrzebny do utworzenia monowarstwy zaadsorbowanego wodoru. Model ten przewiduje na wykresach Nyquista obecność dwóch półokręgów zależnych od nadpotencjału, przy czym należy zauważyć, że gdy $A \gg B/(i\omega + C)$ wtedy na płaszczyźnie zespolonej widoczny jest tylko jeden półokrąg.

Zakładając te same współczynniki przejścia dla etapów Volmera i Heyrovskiego oraz pomijając reakcję Tafela, zależność odwrotności oporu przeniesienia ładunku A od nadpotencjału można wyrazić jako [12, 20, 21, 209, 211]:

$$A = \frac{1}{R_{ct}} = -F \left(\frac{\partial(\nu_1 + \nu_2)}{\partial \eta} \right)_0 = \frac{F^2}{RT} e^{-\beta f\eta} \left(\frac{(k_1 k_{-1} + k_2 k_{-2}) e^{f\eta} + k_1 k_2 (2\beta + e^{2f\eta})}{k_1 + k_2 + (k_{-1} + k_{-2}) e^{f\eta}} \right) \quad (50)$$

Przy dodatkowym założeniu, że dla nadpotencjałów dużo większych od wartości potencjału równowagowego wydzielania wodoru, zaniedbać można szybkości reakcji odwrotnych, a równanie (50) przyjmuje postać:

$$A = \frac{1}{R_{ct}} = \frac{2\beta F^2}{RT} \left(\frac{k_1 k_2}{k_1 + k_2} \right) e^{-\beta f \eta} \quad (51)$$

Zależność (51) wskazuje, że wartość parametru A podobnie jak wartość gęstości prądu jest wprost proporcjonalna do średniej harmoniczej stałych szybkości etapów Volmera i Heyrovskiego procesu wydzielania wodoru.

Na podstawie warunku równowagi $v_1 = v_2$ i wyznaczonych wartości stałych szybkości reakcji (34) oraz (35) określono stopień pokrycia powierzchni elektrody zaadsorbowanym wodorem:

$$\theta = \frac{k_1 e^{(-\beta_1 f \eta)} + k_{-2} e^{[(1-\beta_2) f \eta]}}{k_1 e^{(-\beta_1 f \eta)} + k_{-1} e^{[(1-\beta_1) f \eta]} + k_2 e^{(-\beta_2 f \eta)} + k_{-2} e^{[(1-\beta_2) f \eta]}} \quad (52)$$

Aproksymacja zależności gęstości prądu i odwrotności oporu przeniesienia ładunku od nadpotencjału (korzystając z równań (44) i (50)), pozwoliła na wyznaczenie: stałych szybkości k_1 , k_{-1} i k_2 , katodowego współczynnika przejścia β oraz stopnia pokrycia powierzchni zaadsorbowanym wodorem θ . Należy dodać, że zależności $\lg j = f(\eta)$ i $\lg A = f(\eta)$ aproksymowano w liniowym zakresie krzywych tj. dla nadpotencjałów $-\eta > 80$ mV (Rozdz.10.2, Rys. 46).

W tabeli 6 przedstawiono, wyznaczone dla badanych materiałów elektrodowych, wartości stałych szybkości k_1 , k_{-1} , k_2 i k_{-2} (k_{-2} obliczono na podstawie równania (41)) oraz wartość współczynnika przejścia β . Stwierdzono, że stałe szybkości reakcji Volmera k_1 i Heyrovskiego k_2 , wyznaczone dla powłoki Ni+MoSi, są odpowiednio 28 oraz 36 razy większe od stałych szybkości wyznaczonych dla powłoki niklowej. Należy dodać, że wyznaczona dla powłoki Ni+MoSi szybkości reakcji Volmera jest dwukrotnie większa natomiast szybkość reakcji Heyrovskiego jest porównywalna w odniesieniu do powłoki Ni+Mo. Ponadto,

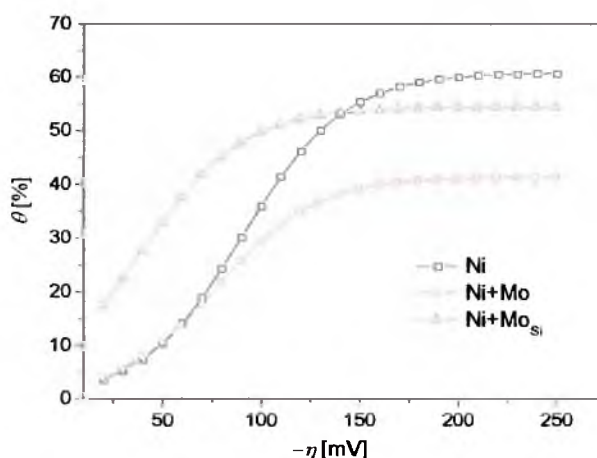
wartości odwrotnych stałych szybkości reakcji Volmera maleją w następującym porządku: Ni+Mo > Ni+Mo_{Si} > Ni.

Tab. 6. Wartości stałych szybkości etapów Volmera i Heyrovskiego procesu HER.

	k_1 [mol cm ⁻² s ⁻¹]	k_{-1} [mol cm ⁻² s ⁻¹]	k_2 [mol cm ⁻² s ⁻¹]	k_{-2} [mol cm ⁻² s ⁻¹]	β
Ni	1,2×10 ⁻⁹	6,5×10 ⁻⁸	7,5×10 ⁻¹⁰	1,3×10 ⁻¹¹	0,57
Ni+Mo	1,6×10 ⁻⁸	8,0×10 ⁻⁷	2,3×10 ⁻⁸	4,7×10 ⁻¹⁰	0,38
Ni+Mo _{Si}	3,2×10 ⁻⁸	2,7×10 ⁻⁷	2,7×10 ⁻⁸	3,2×10 ⁻⁹	0,47

Powyższe wyniki wskazują, że zwiększenie stałej szybkości k_1 etapu Volmera procesu HER, zachodzącego na powłoce kompozytowej Ni+Mo_{Si}, w porównaniu do powłoki Ni+Mo i Ni spowodowane jest utworzeniem dodatkowego kontaktu osnowy niklowej i molibdenowego składnika kompozytu z roztworem przez zwiększenie się elektrochemicznie aktywnej powierzchni. Należy dodać, że nie można tu także wykluczyć elektrokatalitycznego wpływu składników kompozytu na zwiększenie stałej szybkości k_1 .

Na rysunku 48 przedstawiono zmianę stopnia pokrycia powierzchni zaadsorbowanym wodorem w funkcji nadpotencjału. Stwierdzono, że dla powłok Ni i Ni+Mo stopień pokrycia zaadsorbowanym wodorem osiąga stan wysycenia przy wyższych nadpotencjałach (około -150 mV) w porównaniu do powłoki Ni+Mo_{Si} (około -100 mV). Należy także zauważyć, że na powłoce niklowej θ osiąga wartość największą - wynoszącą 59 %, podczas gdy dla powłok kompozytowych Ni+Mo i Ni+Mo_{Si} θ wynosi odpowiednio 41 % i 55 %. Zmniejszenie się stopienia pokrycia, w przypadku elektrod kompozytowych, jest tłumaczone niejednorodnością chemiczną i bardziej złożoną topografią powierzchni materiału elektrodowego, co prowadzi do rozkładu szybkości procesu HER na poszczególnych obszarach powierzchni elektrody. Należy także podkreślić, że dla powłoki Ni+Mo_{Si} obserwuje się najszybsze osiągnięcie stanu wysycenia powierzchni wodorem i niewiele mniejszy od elektrody niklowej stopień pokrycia powierzchni.



Rys. 48. Zależność $\theta = f(\eta)$ dla powłok: Ni, Ni+Mo i Ni+MoSi w stanie wyjściowym.

Wyznaczone wartości gęstości prądu wymiany i stałe szybkości procesu wydzielania wodoru są wartościami pozornymi gdyż nie uwzględniają rzeczywistego pola powierzchni elektrody. W celu określenia rzeczywistej aktywności badanych materiałów w zachodzącym procesie elektrochemicznym wyznaczono wartości parametrów kinetycznych uwzględniające współczynnik rozwinięcia elektrochemicznie aktywnej powierzchni R_f tj. j/R_f oraz k/R_f . Należy dodać, że zarówno stopień pokrycia powierzchni zaadsorbowanym wodorem θ jak i współczynnik rozwinięcia elektrochemicznie aktywnej powierzchni R_f nie zależą od nadpotencjału dla $-\eta \geq 150$ mV. Stąd, w celu oceny rzeczywistej aktywności powłok kompozytowych w procesie HER do obliczeń wykorzystano wartości: gęstość prądu, średniej harmonicznej stałych szybkości reakcji Volmera i Heyrovskiego oraz współczynniki R_f wyznaczone dla nadpotencjału η równego -150 mV.

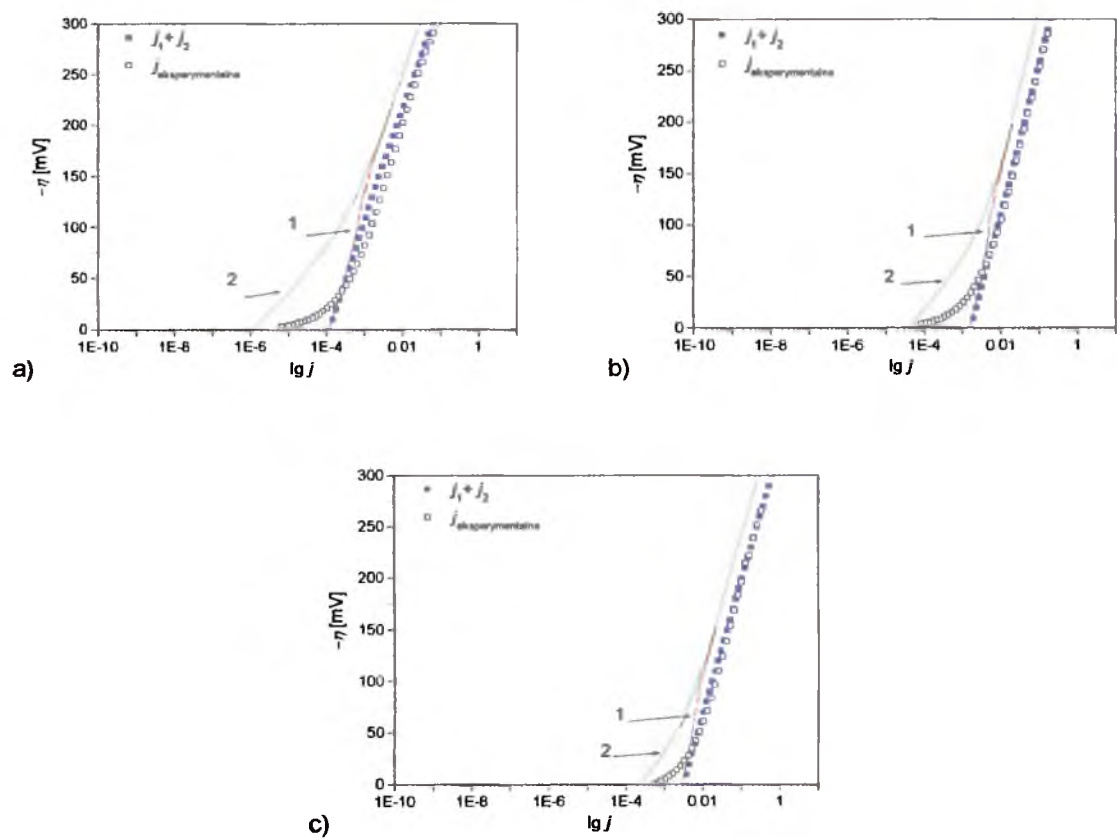
W tabeli 7 przedstawiono wartości rzeczywistych parametrów kinetycznych wyznaczone dla powłok Ni, Ni+Mo i Ni+MoSi w procesie HER. Porównanie wartości parametrów $k_{av(-\eta=150mV)}/R_{f(-\eta=150mV)}$ i $j_{(-\eta=150mV)}/R_{f(-\eta=150mV)}$ dla poszczególnych materiałów elektrodowych pozwala stwierdzić, że rzeczywista aktywność powłoki Ni+MoSi oraz Ni+Mo jest porównywalna i jednocześnie większa (około 1,6 razy) w porównaniu do powłoki niklowej, co może być spowodowane synergetycznym oddziaływaniem niklu z molibdenem. Na tej podstawie stwierdzono, że aktywność powłok kompozytowych Ni+MoSi oraz Ni+Mo w procesie wydzielania wodoru jest zależna nie tylko od czynnika rozwinięcia powierzchni lecz również od obecności aktywatora w materiale elektrodowym tj. molibdenu.

Tab. 7. Parametry kinetyczne procesu wydzielania wodoru przeliczone na jednostkę elektrochemicznie aktywnej powierzchni.

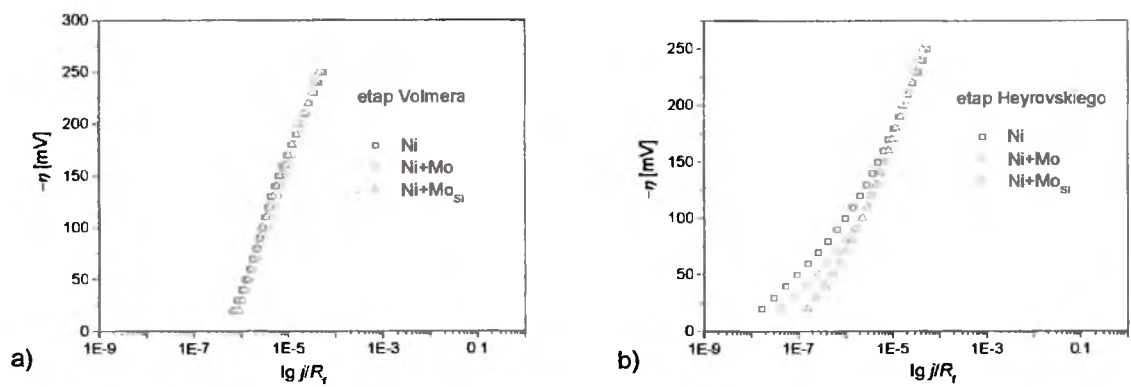
	$R_{\text{f}(-\eta=150\text{mV})}$	$j_{(-\eta=150\text{mV})}$ [mA cm ⁻²]	$k_{\text{av}(-\eta=150\text{mV})}$ [mol cm ⁻² s ⁻¹]	$j_{(-\eta=150\text{mV})}/R_{\text{f}(-\eta=150\text{mV})}$ [mA cm ⁻²]	$k_{\text{av}(-\eta=150\text{mV})}/R_{\text{f}(-\eta=150\text{mV})}$ [mol cm ⁻² s ⁻¹]
Ni	$1,6 \times 10^2$	3,9	$4,2 \times 10^{-8}$	$2,2 \times 10^{-5}$	$2,6 \times 10^{-10}$
Ni+Mo	$7,6 \times 10^2$	20,5	$4,3 \times 10^{-7}$	$2,7 \times 10^{-5}$	$5,6 \times 10^{-10}$
Ni+Mo _{Si}	$17,5 \times 10^2$	42,4	$8,5 \times 10^{-7}$	$2,5 \times 10^{-5}$	$5,0 \times 10^{-10}$

Na rysunku 49 a, b i c przedstawiono teoretyczne zależności $\eta = f(\lg j_i)$ (gdzie $j_i = Fv_i$ [A cm⁻²]; i oznacza reakcję Volmera lub Heyrovskiego) oraz zależności $\eta = f(\lg j)$ otrzymane eksperymentalnie dla powłok Ni, Ni+Mo i Ni+Mo_{Si} w procesie elektrolitycznego wydzielania wodoru. Wykazano, że dla badanych materiałów elektrodowych przy $-\eta < 150$ mV wartości gęstości prądów dla reakcji (34) i (35) procesu HER spełniają zależność: $j_{\text{Volmer}} > j_{\text{Heyrovsky}}$. Co oznacza, że reakcja Heyrovskiego jest etapem limitującym proces wydzielania wodoru w tym zakresie nadpotencjałów. Natomiast dla nadpotencjałów $-\eta > 150$ mV stwierdzono, że szybkości etapów Volmera i Heyrovskiego są ze sobą porównywalne. Ten fakt wskazuje na mieszaną kontrolę procesu HER w tym zakresie nadpotencjałów.

Na rysunku 50 przedstawiono zależności nadpotencjału od obliczonych wartości rzeczywistej gęstości prądowej $j_i/R_{\text{f}(i)} = (Fv_i)/R_{\text{f}(i)}$ [A cm⁻²], etapów Volmera i Heyrovskiego procesu HER, dla badanych materiałów elektrodowych. Z rysunku 50a wynika, że cząstki proszku Mo lub proszków Mo i Si_{Ni} w niklowej osnowie kompozytu nie wywierają znaczącego wpływu na rzeczywistą szybkość etapu Volmera w procesie HER. Natomiast na rysunku 50b obserwuje się wzrost rzeczywistej szybkości etapu Heyrovskiego w obszarze niskich nadpotencjałów w następującym porządku: Ni→Ni+Mo→Ni+Mo_{Si}. Co sugeruje, że wylugowanie krzemu z powłoki Ni+Mo+Si_{Ni} umożliwia dodatkowy kontakt aktywatora molibdenowego (który charakteryzuje się większą energią wiązania M-H_{ads} w porównaniu do niklu [241]) z roztworem, przez co zwiększa się rzeczywista aktywność tych powłok w procesie wydzielania wodoru.



Rys. 49. Zależność $\eta = f(\lg j)$ obliczona dla etapów (1) Volmera i (2) Heyrovskiego procesu HER zachodzącego na powłokach: a) Ni, b) Ni+Mo i c) Ni+Mo_{Si}.



Rys. 50. Zależność $\eta = f(\lg j/R_t)$ dla procesu HER zachodzącego na powłokach: Ni, Ni+Mo i Ni+Mo_{Si}, a) etap Volmera i b) etap Heyrovskiego.

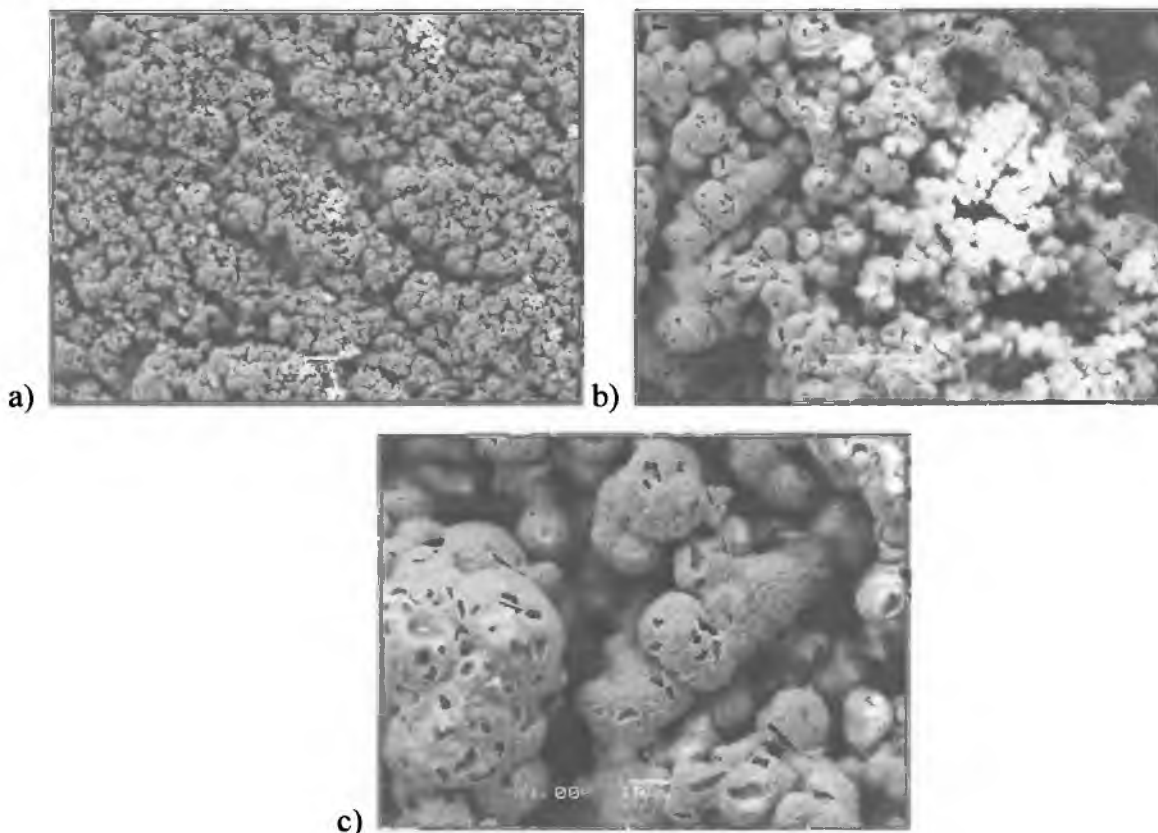
11. ELEKTROCHEMICZNA CHARAKTERYSTYKA POWŁOK KOMPOZYTOWYCH W PROCESACH ANODOWYCH NA PRZYKŁADZIE ELEKTROLITYCZNEGO WYDZIELANIA TLENU

Anodowe materiały elektrodowe stosowane w elektrolizie wody lub w ogniwach paliwowych do elektrolitycznego wydzielania tlenu narażone są na agresywne działanie środowiska i na powierzchniowe utlenianie wskutek wydzielanego tlenu. Ponadto, otrzymane powłoki kompozytowe w stanie wyjściowym stanowią układ wielofazowy, który ze względu na dużą aktywność składników w środowisku alkalicznym, ulega szybkiej anodowej degradacji chemicznej lub elektrochemicznej. Stąd też, aby zapobiec reakcjom utleniania w trakcie badań elektrochemicznych, stosowano powłoki poddane uprzednio utleniającej obróbce cieplnej w atmosferze powietrza w temperaturze 970 K przez 1 godzinę. Jakościowa analiza fazowa powłok kompozytowych poddanych takiej obróbce, wykazała obecność tlenków niklu i molibdenu oraz dodatkowo w przypadku powłoki $\text{Ni+Mo+Si}_{\text{Ni}}$ ditlenku krzemu (Rozdz.8.2, Rys. 30). Należy dodać, że tak modyfikowane powłoki wykazywały lepszą odporność korozyjną w środowisku alkalicznym w porównaniu do powłok w stanie wyjściowym.

Należy zauważyć, że proces elektrolitycznego wydzielania tlenu OER (Oxygen Evolution Reaction) badano w środowisku silnie alkalicznym, co w przypadku powłok kompozytowych $\text{Ni+Mo+Si}_{\text{Ni}}$, poddanych obróbce cieplnej w powietrzu, prowadziło do chemicznego, powierzchniowego wylugowania kwasowego tlenku SiO_2 reagującego z silną zasadą. Tak otrzymane powłoki oznaczono jako Ni+MoSiO_2 .

Na rysunku 51 przedstawiono zdjęcia powierzchni powłoki Ni+MoSiO_2 wykonane za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego. Jak widać na wykonanych zdjęciach, morfologia powierzchni powłok Ni+MoSiO_2 charakteryzuje się znacznie rozwiniętą powierzchnią w porównaniu do morfologii powłok $\text{Ni+Mo+Si}_{\text{Ni}}$ po obróbce cieplnej w atmosferze powietrza (Rozdz.8.2, Rys. 31c, d). Należy dodać, że tak zmodyfikowana powierzchnia powłoki wykazuje szczególną aktywność w procesie elektrolitycznego wydzielania tlenu [14].

Stąd, podobnie jak krzem w katodowych materiałach elektrodowych, także SiO_2 w powłoce kompozytowej Ni+MoSiO_2 , poddanej obróbce cieplnej w atmosferze powietrza, pełni rolę modyfikatora powierzchni.



Rys. 51. Morfologia powierzchni powłoki $\text{Ni+Mo+Si}_{\text{Ni}}$ po obróbce cieplnej w temperaturze 970 K przez 1h w atmosferze powietrza i wylugowaniu SiO_2 w środowisku alkalicznym.

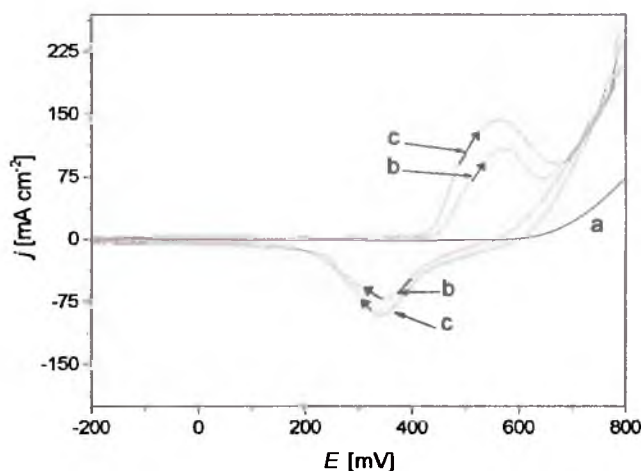
Parametry kinetyczne charakteryzujące elektrolityczny proces wydzielania tlenu na powłokach Ni, Ni+Mo i Ni+MoSiO_2 wyznaczono w oparciu o quasi-stacjonarne krzywe polaryzacji oraz metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej.

11.1. Potencjodynamiczna charakterystyka procesu wydzielania tlenu na powłokach kompozytowych

Charakterystykę anodowych materiałów elektrodowych w procesie wydzielania tlenu przeprowadzono metodami potencjodynamicznymi tj.: i) woltamperometrii liniowej oraz ii) woltamperometrii cyklicznej zgodnie z procedurą opisaną w rozdziale 5.2.1. Do badań wybrano powłokę Ni+Mo o zawartości molibdenu 30 % wag., powłokę Ni+MoSiO_2 o porównywalnej zawartości Mo (29 % wag.) i zawartości Si 19 % wag. oraz powłokę niklową, poddane obróbce cieplnej w powietrzu.

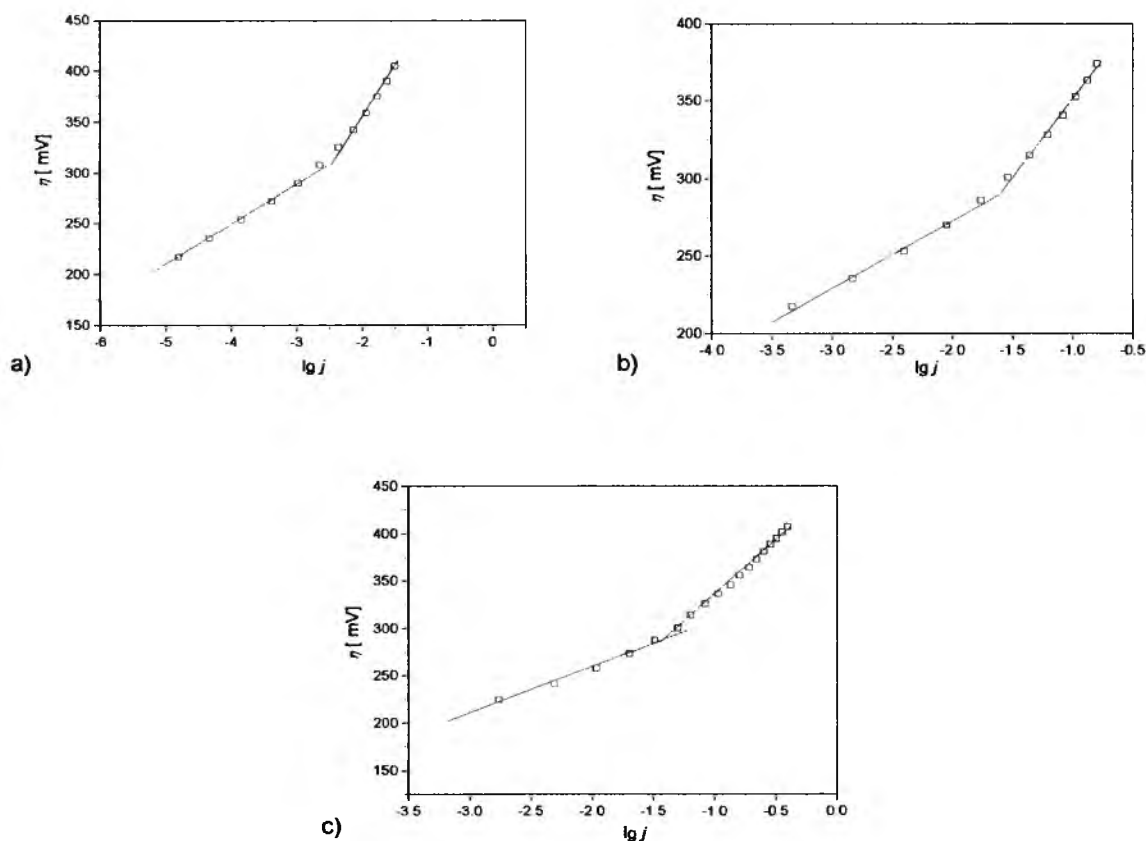
Na rysunku 52 przedstawiono zależności woltamperometryczne $j = f(E)$ wyznaczone dla powłok Ni, Ni+Mo i Ni+MoSiO₂. Stwierdzono, że otrzymane krzywe woltamperometryczne w zakresie anodowej polaryzacji charakteryzują się występowaniem obszaru pasywnego, po którym następuje obszar wytwarzania produktów tlenkowych oraz zakres elektrolitycznego wydzielania tlenu. Wykazano, że przy potencjale $E_a = 560$ mV dla powłoki Ni+Mo i $E_a = 550$ mV dla powłoki Ni+MoSiO₂ obserwuje się piki anodowego utlenienia powierzchni elektrody (krzywe b i c). Należy dodać, że powstawaniu tlenków i/lub tlenowodorotlenków na powierzchni powłoki Ni+MoSiO₂ towarzyszy największa wartość gęstości prądu anodowego. Natomiast w zakresie katodowym na krzywych woltamperometrycznych obserwuje się pik przy potencjale $E_c = 340$ mV i $E_c = 330$ mV, odpowiednio dla powłok Ni+Mo i Ni+MoSiO₂. Stwierdzono, że dla badanych powłok kompozytowych różnica potencjałów wyznaczona dla maksymalnych wartości gęstości prądów piku anodowego i katodowego $\Delta E_{a,c} = 220$ mV, co wskazuje na znaczną nieodwracalność procesu powstawania warstw tlenkowych na powierzchni tego typu powłok.

Należy podkreślić, że większa wartość gęstości prądu piku anodowego dla powłoki Ni+MoSiO₂, przy stałej różnicy $\Delta E_{a,c}$, sugeruje większą aktywność tych powłok, w procesie OER, w porównaniu do powłoki Ni+Mo.



Rys. 52. Zależności woltamperometryczne $j = f(E)$ wyznaczone dla powłok: a) Ni, b) Ni+Mo oraz c) Ni+MoSiO₂ poddanych obróbce cieplnej w atmosferze powietrza, 970 K, 1h w procesie anodowej polaryzacji w 5M roztworze KOH ($v = 20$ mV s⁻¹).

Na rysunku 53 przedstawiono quasi-stacjonarne zależności $\eta = f(\lg j)$ wyznaczone dla powłok Ni, Ni+Mo i Ni+MoSiO₂ w procesie wydzielania tlenu. Z liniowych części wykresów wyznaczono charakterystyczne parametry procesu wydzielania tlenu określające: mechanizm (współczynnik kierunkowy prostej b [V dec⁻¹]) i szybkość procesu (gęstość prądu wymiany j_0 [A cm⁻²]). Dodatkowo, wyznaczono wartości η_{10} (wartości nadpotencjału przy gęstości prądowej $j = 10$ mA cm⁻²), które posłużyły do oceny zdolności badanego materiału do elektrowydzielania tlenu. Należy podkreślić, że na wykresach $\eta = f(\lg j)$ obserwuje się występowanie dwóch liniowych obszarów, co wskazuje na zmianę etapu limitującego proces OER przy wzroście nadpotencjału.

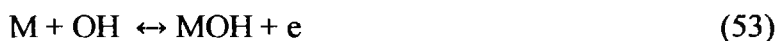


Rys. 53. Zależności $\eta = f(\lg j)$ wyznaczone dla powłok: a) Ni, b) Ni+Mo i c) Ni+MoSiO₂ poddanych obróbce cieplnej w atmosferze powietrza, 970 K, 1h w procesie wydzielania tlenu w 5M roztworze KOH.

Parametry równania Tafela $\eta = a + b \lg |j|$ dla procesu wydzielania tlenu przedstawiono w tabeli 7. Stwierdzono, że wartości współczynników kierunkowych b wyznaczone dla badanych materiałów elektrodowych mieszczą się w granicach od 39 mV dec⁻¹ do

49 mV dec⁻¹ oraz od 114 mV dec⁻¹ do 130 mV dec⁻¹, odpowiednio dla zakresu niskich i wysokich nadpotencjałów.

Biorąc pod uwagę istnienie dwóch liniowych obszarów na wykresach $\eta = f(\lg j)$ Bronoel and Reby zaproponowali następujący mechanizm procesu elektrolitycznego wydzielania tlenu [242]:



Przyjęty mechanizm przewiduje, że reakcjom (53) i (55) odpowiadają dwa quasi-liniowe obszary na wykresie $\eta = f(\lg j)$. Przy założeniu, że temperatura $T = 298$ K oraz, że współczynniki przejścia wynoszą odpowiednio dla reakcji (55) 1,5 i dla reakcji (53) 0,5, współczynnik kierunkowy b dla reakcji (55) i (53) jest odpowiednio równy 40 mV dec⁻¹ i 120 mV dec⁻¹.

Wyznaczone wartości współczynnika kierunkowego b wskazują, że szybkość anodowego wydzielania tlenu na badanych powłokach, w roztworach alkalicznych, jest limitowana w zakresie niskich nadpotencjałów reakcją (55), natomiast reakcją (53) przy wyższych nadpotencjałach.

Stwierdzono, że wartość gęstości prądu wymiany j_0 w zakresie wysokich nadpotencjałów jest 13 razy większa dla powłoki Ni+Mo i 60 razy większa dla powłoki Ni+MoSiO₂ w porównaniu do powłoki niklowej. Należy dodać, że dla powłok Ni+Mo i Ni+MoSiO₂ wartość parametru η_{10} jest odpowiednio o 80 mV i 100 mV niższa w porównaniu do powłoki niklowej. Uzyskane wartości η_{10} i j_0 jednoznacznie wskazują, że powłoki kompozytowe Ni+Mo i Ni+MoSiO₂ charakteryzują się większą aktywnością elektrochemiczną w procesie OER w porównaniu do powłoki niklowej. Przy czym należy dodać, że powłoki Ni+MoSiO₂ charakteryzują się największymi wartościami j_0 i najmniejszymi wartościami η_{10} , co może być związane ze wzrostem elektrochemicznie aktywnej powierzchni elektrody spowodowanym wylugowaniem SiO₂.

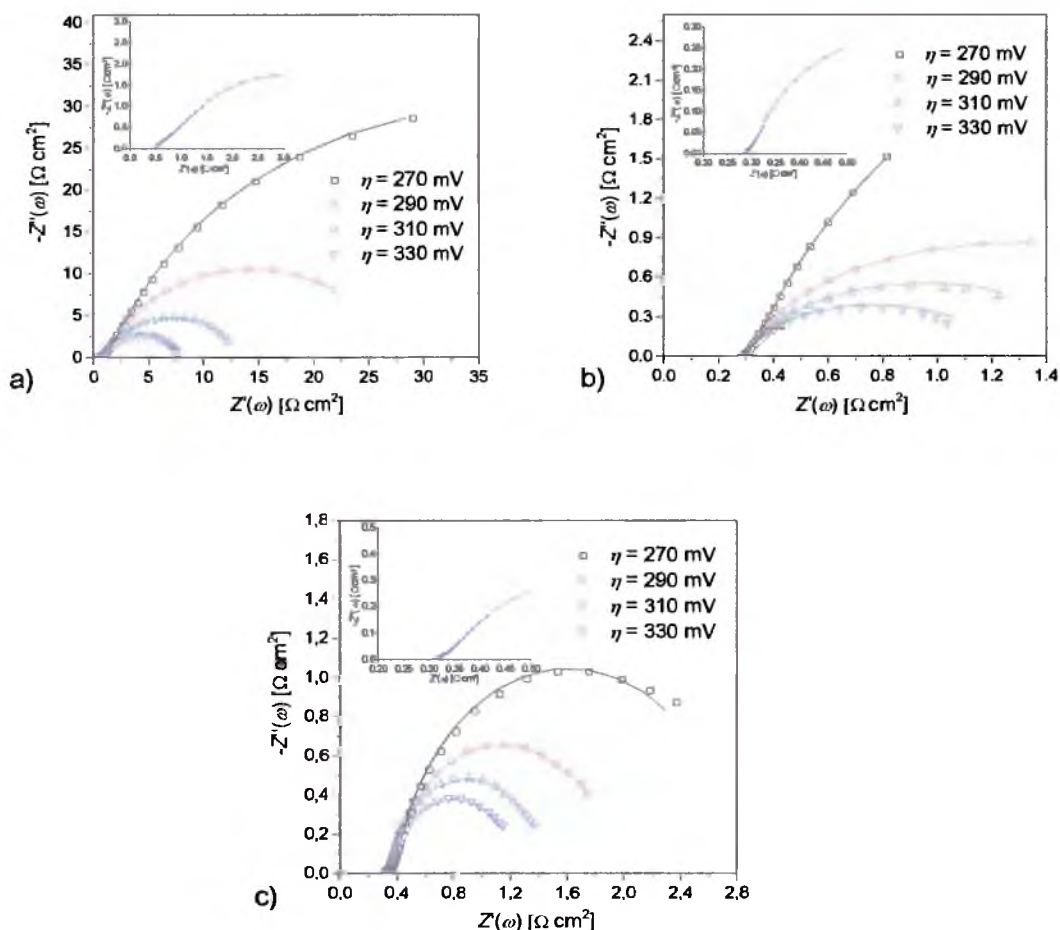
Tab. 7. Parametry kinetyczne wyznaczone dla powłok: Ni, Ni+Mo i Ni+MoSiO₂ poddanych obróbce cieplnej w powietrzu, 970 K, 1h w procesie wydzielania tlenu w 5M roztworze KOH.

Powłoka	b [mV dec ⁻¹]		j ₀ [A cm ⁻²]		η ₁₀ [mV]
	niski zakres η	wysoki zakres η	niski zakres η	wysoki zakres η	
Ni	39	114	4,43×10 ⁻¹¹	7,30×10 ⁻⁶	354
Ni+Mo	43	116	5,50×10 ⁻⁹	9,72×10 ⁻⁵	273
Ni+MoSiO ₂	49	130	4,95×10 ⁻⁸	4,04×10 ⁻⁴	254

11.2. Charakterystyka powłok kompozytowych w procesie wydzielania tlenu wyznaczona metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej

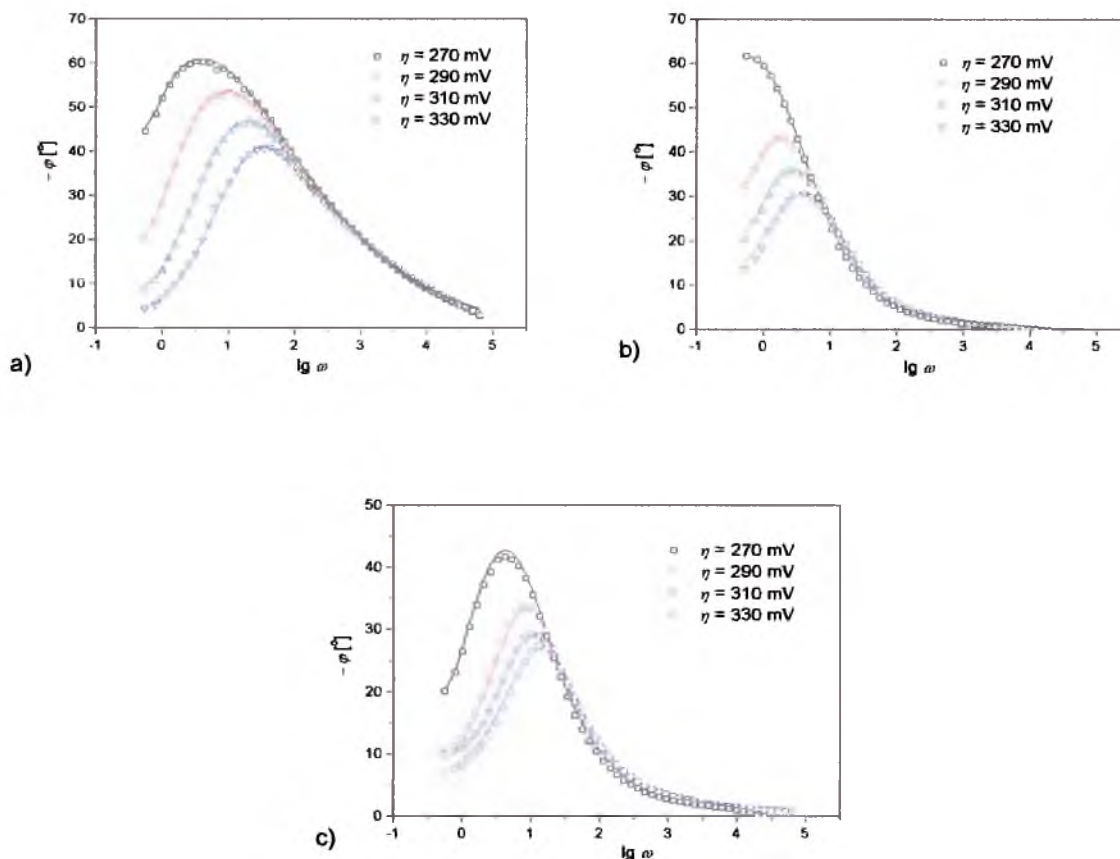
Charakterystykę anodowych materiałów elektrodowych w procesie wydzielania tlenu przeprowadzono metodą EIS zgodnie z procedurą opisaną w rozdziale 5.3.1. i 5.3.2. Do badań wybrano powłokę Ni+Mo o zawartości molibdenu 30 % wag., powłokę Ni+MoSiO₂ o porównywalnej zawartości Mo (29 % wag.) i zawartości Si 19 % wag. oraz powłokę niklową, poddane obróbce cieplnej w powietrzu.

Na rysunku 54 przedstawiono wykresy Nyquista otrzymane dla badanych materiałów elektrodowych w procesie wydzielania tlenu. Należy zauważyć, że na płaszczyźnie zespolonej w obszarze niskich częstotliwości występuje jeden zniekształcony półokrąg (współczynnik dyspersji $\phi = 0,81-0,87$) o średnicy zależnej od przyłożonego nadpotencjału elektrody (maleje wraz ze wzrostem η), co wskazuje, że badany proces elektrochemiczny jest kontrolowany przez stałą czasową $\tau = R_{ct}C_{dl}$. Ponadto, na otrzymanych widmach impedancyjnych, w zakresie wysokich częstotliwości, można zaobserwować charakterystyczny, prostoliniowy i nie zależny od przyłożonego nadpotencjału obszar, który związany jest z geometrią elektrody [25, 154, 208, 213]. Należy dodać, że powierzchnia elektrody zachowuje się w tych przypadkach w sposób charakterystyczny dla elektrod składających się z głębokich cylindrycznych porów (Rozdz.5.3.1, str. 44).



Rys. 54. Widma Nyquista wyznaczone dla powłok: a) Ni, b) Ni+Mo i c) Ni+MoSiO₂ poddanych obróbce cieplnej w atmosferze powietrza, 970 K, 1h w procesie wydzielania tlenu w 5M roztworze KOH; symbole - punkty doświadczalne, linia ciągła - aproksymacja wybranym modelem EEC.

Rysunek 55 przedstawia wykresy Bodego $-\varphi = f(\lg(\omega))$, otrzymane dla powłok Ni, Ni+Mo i Ni+MoSiO₂ poddanych obróbce cieplnej w atmosferze powietrza, charakteryzujące się podobnie jak w przypadku widm Nyquista obecnością dwóch obszarów. Przy czym, jedynie w obszarze niskich częstotliwości wartość kąta φ zależy od nadpotencjału, co należy wiązać z kinetyką procesu OER. Kierunek przesuwania się maksimum wartości kąta φ , wraz ze wzrostem nadpotencjału elektrody, wskazuje na zmniejszanie się stałej czasowej, co jest jednoznaczne ze wzrostem szybkości badanego, sumarycznego procesu elektrochemicznego. Należy dodać, że zależności Bodego $-\varphi = f(\lg(\omega))$ charakteryzują się występowaniem jednego maksimum, co oznacza, że szybkości procesów składowych sumarycznego procesu elektrodowego są do siebie zbliżone i trudno jest wskazać limitujący etap tego procesu.



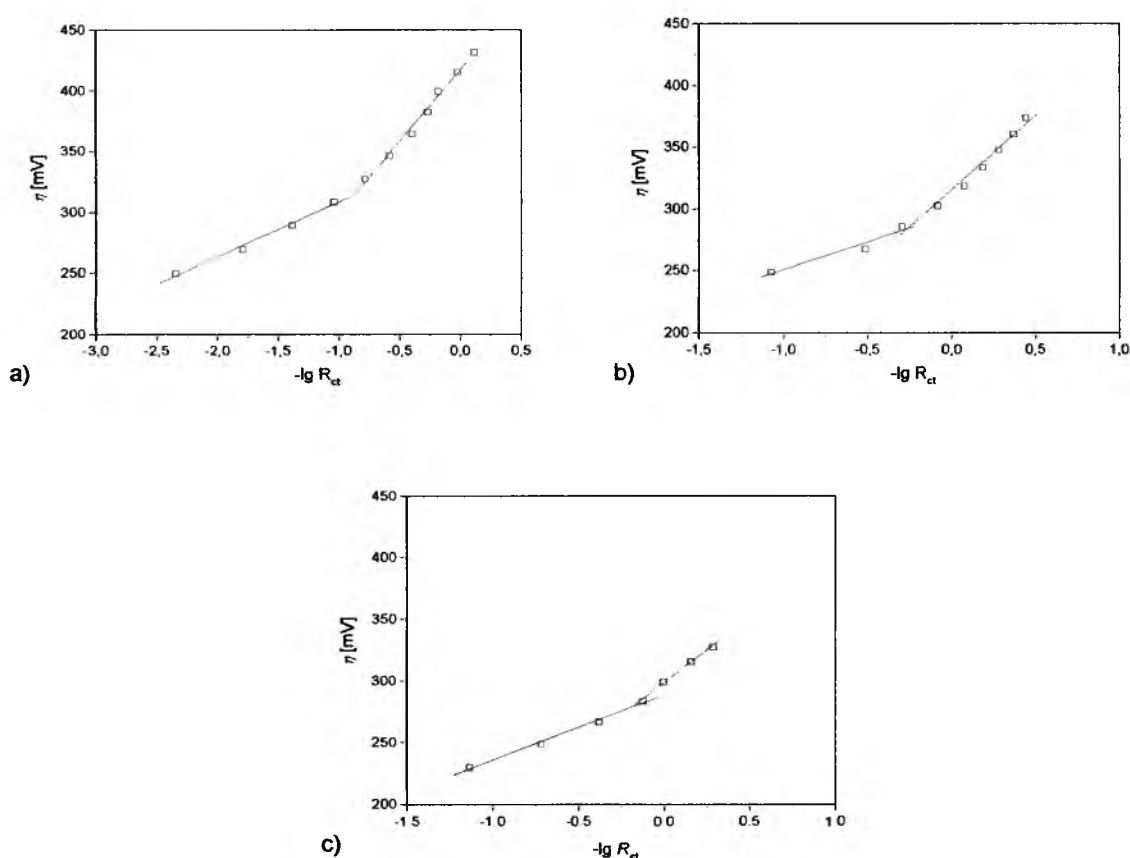
Rys. 55. Widma Bodego $-\varphi = f(\lg(\omega))$ wyznaczone dla powłok: a) Ni, b) Ni+Mo i c) Ni+MoSiO₂ poddanych obróbce cieplnej w atmosferze powietrza, 970 K, 1h w procesie wydzielania tlenu w 5M roztworze KOH; symbole - punkty doświadczalne, linia ciągła - aproksymacja wybranym modelem EEC.

Eksperymentalne widma impedancyjne otrzymane dla badanych powłok aproksymowano modelem elektrody porowatej POR (Rozdz.5.3.1, Rys. 11), który przewiduje prostoliniową zależność przy wysokich częstotliwościach i półokrąg w obszarze niskich częstotliwości. Należy dodać, że w modelu tym pojemność podwójnej warstwy elektrycznej została zastąpiona elementem CPE. W wyniku aproksymacji danych eksperymetalnych modelem POR otrzymano pięć parametrów: R_s , A_p , B_p , $R_{\Omega,p}$ i ϕ , które posłużyły do wyznaczenia wartości T i R_{ct} , zgodnie z zależnościami: $T = B_p/R_{\Omega,p}$ i $R_{ct} = A_p R_{\Omega,p}$. Należy dodać, że obliczone na podstawie zależności (12) wartości błędów χ^2 (rzędu 10^{-4}) świadczą o dobrej zgodności widm teoretycznych z widmami uzyskanymi eksperymetalnie.

Na rysunku 56 przedstawiono zależności $\eta = f(-\lg R_{ct})$ wyznaczone dla powłok Ni, Ni+Mo i Ni+MoSiO₂ w procesie wydzielania tlenu. Stwierdzono, że wartości R_{ct} wyznaczone

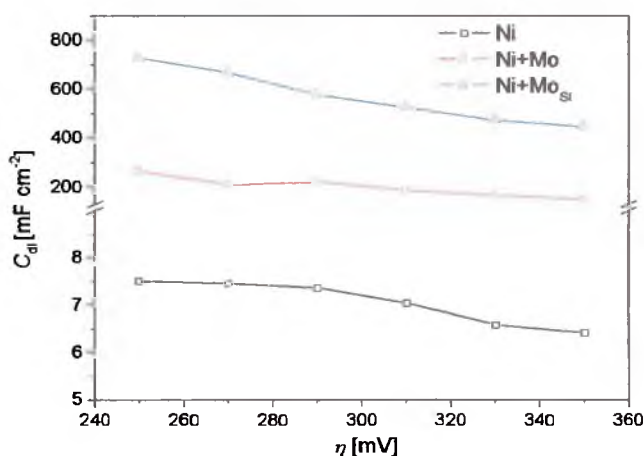
dla powłok Ni+Mo i Ni+MoSiO₂ są odpowiednio od 9 do 19 oraz od 11 do 42 razy mniejsze w porównaniu do wartości R_{ct} wyznaczonych dla powłoki niklowej, przy tych samych nadpotencjałach. Stąd należy stwierdzić, że powłoki kompozytowe modyfikowane SiO₂, poddane utleniającej obróbce cieplnej, są bardziej efektywne w procesie elektrolitycznego wydzielania tlenu w porównaniu z powłokami zawierającymi tylko molibden. Należy dodać, że ten sam wniosek został wyciągnięty w oparciu o quasi-stacjonarne krzywe polaryzacji wykonane dla tego samego procesu.

Wyznaczone, w oparciu o liniowe zależności $\eta = f(-\lg R_{ct})$, wartości współczynników kierunkowych mieszczą się w zakresach od 44 mV dec⁻¹ do 50 mV dec⁻¹ oraz od 117 mV dec⁻¹ do 130 mV dec⁻¹, odpowiednio dla obszaru niskich i wysokich nadpotencjałów. Należy podkreślić, że wartości współczynników b otrzymane metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej są zgodne z wynikami otrzymanymi w oparciu o quasi-stacjonarne krzywe polaryzacji.



Rys. 56. Zależności $\eta = f(-\lg R_{ct})$ wyznaczone dla powłok: a) Ni, b) Ni+Mo i c) Ni+MoSiO₂ poddanych obróbce cieplnej w atmosferze powietrza, 970 K, 1h w procesie wydzielania tlenu w 5M roztworze KOH, $R_s = 0,26 \Omega \text{ cm}^2$.

Rysunek 57 przedstawia zmianę pojemności podwójnej warstwy elektrycznej C_{dl} (wartości C_{dl} wyznaczono z zależności (18)) w funkcji nadpotencjału dla powłok Ni, Ni+Mo i Ni+MoSiO₂ poddanych obróbce cieplnej w atmosferze powietrza. Stwierdzono, że najmniejszą elektrochemicznie aktywną powierzchnią (tzn. najmniejszą wartością C_{dl}) charakteryzuje się powłoka niklowa. Ponadto wykazano, że obecność proszku Mo w powłoce Ni+Mo powoduje zwiększenie elektrochemicznie aktywnej powierzchni od 22 do 36 razy, natomiast dodatkowa modyfikacja obecnością SiO₂ w powłoce Ni+Mo+Si_{Ni} od 67 do 95 razy w porównaniu do powłoki niklowej. Zatem, na podstawie wyznaczonych wartości C_{dl} można stwierdzić, że powłoki Ni+MoSiO₂ wykazują lepszą aktywność w procesie elektrolitycznego wydzielania tlenu, w porównaniu do powłok Ni i Ni+Mo, głównie z powodu zwiększenia się elektrochemicznie aktywnej powierzchni elektrody. Należy jednak dodać, że w procesie OER w miarę wzrostu nadpotencjału, następuje zmniejszenie elektrochemicznie aktywnej powierzchni, co może być związane z adsorbowaniem się na powierzchni cząsteczek tlenu i wystąpieniem, w związku z tym, efektu jej blokowania.



Rys. 57. Zależności $C_{dl} = f(\eta)$ wyznaczone dla powłok: Ni, Ni+Mo, i Ni+MoSiO₂ poddanych obróbce cieplnej w atmosferze powietrza, 970 K, 1h w procesie wydzielania tlenu w 5 M roztworze KOH.

11.3. Charakterystyka warstw tlenkowych na powierzchni powłok kompozytowych Ni+Mo+Si_{Ni} po obróbce cieplnej w powietrzu

Proces elektrolitycznego wydzielania tlenu w elektrolizie wody lub ogniowach paliwowych zasadniczo zachodzi na powierzchni elektrody, która najpierw pokrywa się odpowiednimi tlenkami. Wynika stąd, że kinetyka reakcji OER zachodzącej na badanych

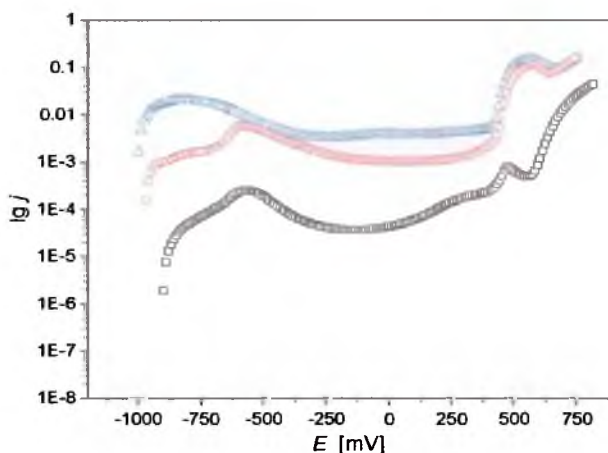
powłokach zależy od topografii elektrody oraz właściwości elektrycznych zdeterminowanych przez utworzone na powierzchni tlenki.

Do badań wybrano powłokę Ni+Mo o zawartości molibdenu 30 % wag., powłokę Ni+MoSiO₂ o porównywalnej zawartości Mo (29 % wag.) i zawartości Si 19 % wag. oraz powłokę niklową, poddane obróbce cieplnej w powietrzu. Charakterystykę warstw tlenkowych powstałych na powierzchni badanych powłok przeprowadzono metodą EIS zgodnie z procedurą opisaną w rozdziale 5.4.

Wykonana jakościowa analiza składu fazowego wykazała we wszystkich badanych powłokach obecność fazy NiO. Wiadomo, że zarówno NiO jak i uwodnione tlenki niklu, utworzone w środowisku alkalicznym, w procesach elektrodowych zachowują się jak półprzewodniki typu *p*, co wynika z dużego stężenia wakansów kationowych (gdy stopień utlenienia metalu jest niski, np. dla niklu 2+, energia tworzenia wakansów kationowych jest mniejsza niż energia tworzenia wakansów anionowych), które działają jak dodatkowe poziomy akceptorowe [220].

Na rysunku 58 przedstawiono zależności woltamperometryczne $j = f(E)$ wyznaczone dla powłok Ni, Ni+Mo i Ni+MoSiO₂ w procesie anodowej polaryzacji w środowisku alkalicznym. Stwierdzono, że przebieg tych zależności charakteryzuje się w zakresie anodowym występowaniem obszaru aktywnego roztwarzania powierzchni elektrody, tj. molibdenu i niklu, występującego przy potencjałach około $E = -600$ mV dla powłok Ni i Ni+Mo oraz $E = -800$ mV dla powłoki Ni+MoSiO₂. Obszar pasywacji powierzchni dla badanych powłok kompozytowych obserwuje się w zakresie potencjałów od około $E = -200$ mV do $E = 300$ mV, wartości gęstości prądowych są tutaj mniejsze w porównaniu z wartościami otrzymanymi dla obszaru aktywnego roztwarzania i niezależne od potencjału elektrody. Należy dodać, że dla elektrody niklowej w zakresie potencjałów od $E = -100$ mV do $E = 300$ mV obserwuje się niewielki wzrost gęstości prądowej wraz ze wzrostem potencjału. Powyżej wartości $E = 390$ mV, na krzywej anodowej polaryzacji obserwuje się dla wszystkich badanych powłok zakres transpasywny utworzenia produktów tlenkowych, po którym następuje obszar elektrolitycznego intensywnego wydzielania tlenu. Należy dodać, że powłoka Ni+MoSiO₂ charakteryzuje się największym zakresem, w którym gęstość prądu nie zależy od potencjału, przy czym, wartości gęstości prądu są większe w porównaniu do pozostałych badanych powłok.

Generalnie można stwierdzić, że po wykonanej obróbce cieplnej w atmosferze powietrza na powierzchni badanych powłok występują tlenki składników kompozytu, które zachowują się pasywnie w szerokim zakresie potencjałów poprzedzających potencjał kolejnej reakcji elektrodowej związanej z wydzielaniem tlenu.



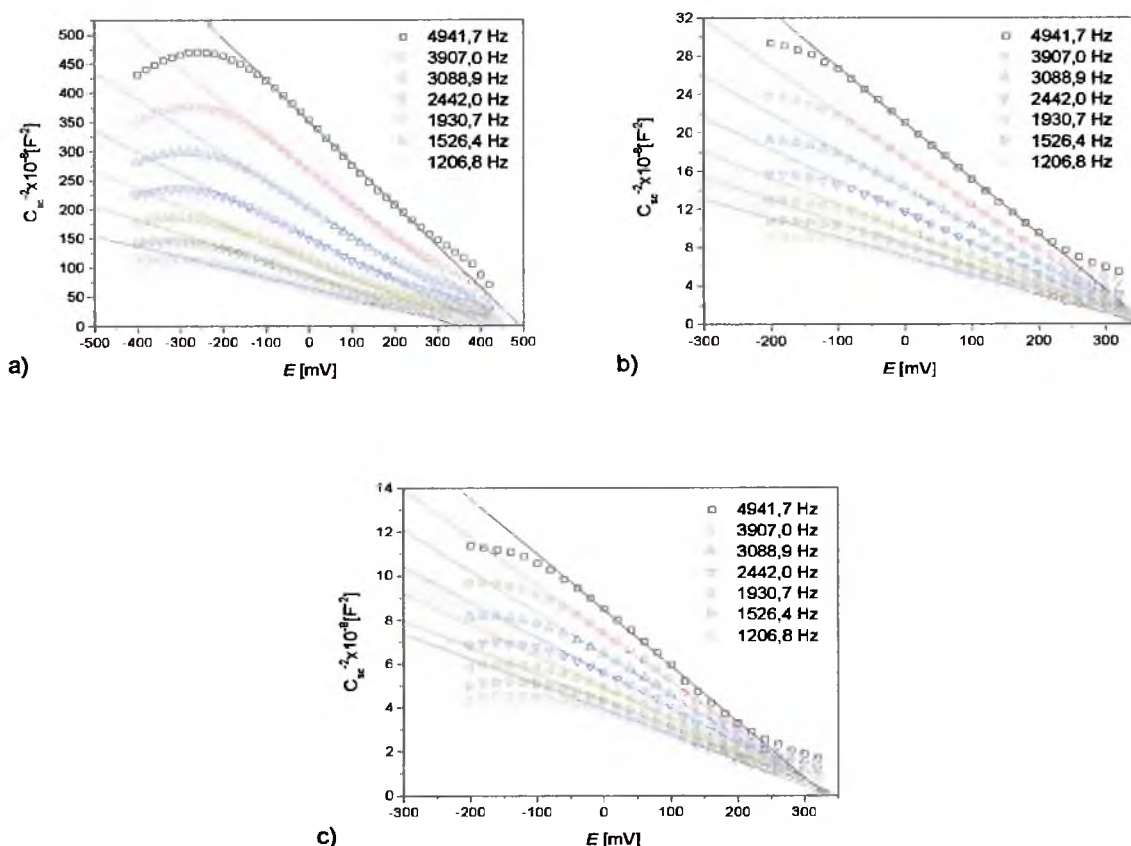
Rys. 58. Zależności woltamperometryczne $\lg j = f(E)$ wyznaczone dla powłok: Ni (\square), Ni+Mo (\circ) oraz Ni+MoSiO₂ (Δ) poddanych obróbce cieplnej w atmosferze powietrza, 970 K, 1h w procesie anodowej polaryzacji w 5M roztworze KOH ($v = 20 \text{ mV s}^{-1}$).

Charakterystykę warstw tlenkowych utworzonych na powierzchni powłok Ni, Ni+Mo i Ni+MoSiO₂, przeprowadzono w zakresie potencjałów wybranych w oparciu o wykonane wcześniej krzywe polaryzacji anodowej. Analizę warstw tlenkowych oparto o równanie Mott-Schottky (Rozdz.5.4, Równ. 29). Ponadto założono, że otrzymane widma impedancyjne odzwierciedlają dwa etapy procesu przeniesienia ładunku elektrycznego: i) przeniesienie ładunku przez granicę faz elektroda-elektrolit oraz ii) transport ładunku elektrycznego zachodzący w fazie stałej materiału elektrody.

Wartości pojemności C obliczono z części urojonej impedancji ($C = 1/\omega Z''$), przy kilku wybranych, według skali logarytmicznej, częstotliwościach tj.: 4941,7 Hz, 3907,0 Hz, 3088,9 Hz, 2442,0 Hz, 1930,7 Hz, 1526,4 Hz, 1206,8 Hz [220-222, 224].

Rysunek 59 przedstawia zależności $1/C_{sc}^2 = f(E)$ otrzymane dla powłok Ni, Ni+Mo i Ni+MoSiO₂ poddanych obróbce cieplnej w atmosferze powietrza. Stwierdzono, że wykres $1/C_{sc}^2 = f(E)$ w zakresie potencjałów od -100 mV do +200 mV dla powłok Ni+Mo i Ni+MoSiO₂ oraz od -150 mV do 250 mV dla powłoki niklowej jest zależnością liniową, którą aproksymowano równaniem Mott-Schottky (współczynnik korelacji liniowej wynosi 0,9995).

Równanie to przewiduje wartość współczynnika kierunkowego równą $2/(\epsilon\epsilon_0 e A^2 r^2 N_a)$ oraz punkt przecięcia z osią rzędnych równy $(2/(\epsilon\epsilon_0 e A^2 r^2 N_a))(E_{fb} + kT/e)$. Wykazano, że współczynnik kierunkowy prostej przyjmuje wartości ujemne co wskazuje na to, że utworzone warstwy tlenkowe na powłokach kompozytowych i powłoce niklowej są półprzewodnikami typu *p*. Należy dodać, że wartość współczynnika kierunkowego wzrasta wraz ze wzrostem częstotliwości, przy stałej wartości punktu przecięcia z osią odciętych (potencjału *E*). Należy zauważyć, że wartość wyznaczonego współczynnika kierunkowego pozwala wyznaczyć gęstość nośników ładunku elektrycznego N_a oraz, że stosunek wartości punktu przecięcia z osią rzędnych do wartości współczynnika kierunkowego określa sumę $E_{fb} + kT/e$, gdzie $kT/e = 0,026$ V dla $T = 300$ K.



Rys. 59. Zależności $1/C_{sc}^2 = f(E)$ wyznaczone dla powłok: a) Ni, b) Ni+Mo, i c) Ni+MoSiO₂ poddanych obróbce cieplnej w atmosferze powietrza, 970 K, 1h w 5M roztworze KOH.

W analizie warstw tlenkowych, utworzonych na powierzchni powłok kompozytowych poddanych obróbce cieplnej w atmosferze powietrza, należy uwzględnić rozwiniętą morfologię powierzchni. Stąd, wykorzystując fakt, że pojemność C_h jest wprost proporcjonalna do stopnia rozwinięcia powierzchni, potencjału oraz rodzaju materiału elektrody, wprowadzono względny współczynnik rozwinięcia powierzchni zdefiniowany jako $r = C_{h(\text{kompozyt})}/C_{h(\text{Ni})}$ gdzie $C_{h(\text{Ni})} = 30 \mu\text{F cm}^{-2}$ i oznacza pojemność warstwy Helmholtza określoną dla elektrody niklowej przy potencjale bariery zerowej E_{fb} i częstotliwości $f = 1206,8 \text{ Hz}$, natomiast $C_{h(\text{kompozyt})}$ oznacza pojemność warstwy Helmholtza wyznaczoną dla powłoki kompozytowej przy tych samych parametrach. Należy zauważyć, że dla elektrody niklowej $r = 1$.

W tabeli 8 przedstawiono parametry równania Mott-Schottky oraz wartości względnego współczynnika rozwinięcia powierzchni, wyznaczone dla warstw tlenkowych utworzonych na powłokach Ni, Ni+Mo i Ni+MoSiO₂ poddanych obróbce cieplnej w atmosferze powietrza. Stwierdzono, że otrzymane wartości potencjału bariery zerowej E_{fb} maleją wraz ze wzrostem stopnia rozwinięcia powierzchni. Zatem, wprowadzenie do osnowy składnika kompozytu tj. molibdenu oraz dodatkowa modyfikacja powierzchni elektrody obecnością krzemu powoduje przesuwanie się potencjału E_{fb} w kierunku mniejszych wartości.

Wiadomo, że potencjał E_{fb} jest parametrem określającym energię pasm w odniesieniu do potencjału redox elektro-aktywnych jonów w elektrolicie. Zatem, obszar zubożony w nośniki ładunku elektrycznego znajduje się przy potencjałach E_{fb} mniejszych od 384 mV, 337 mV i 316 mV dla warstw tlenkowych formujących się odpowiednio na powłokach Ni, Ni+Mo i Ni+MoSiO₂. Należy zauważyć, że w stanie transpasywnym (potencjały wyższe od E_{fb}) obserwuje się obszar akumulacji ładunku a zachowanie się warstw tlenkowych utworzonych na badanych elektrodach, pod względem przewodnictwa elektrycznego, przypomina zachowanie się elektrody metalicznej. Na tej podstawie stwierdzono, że wzrost aktywności powłok kompozytowych Ni+Mo i Ni+MoSiO₂ w procesie elektrolitycznego wydzielania tlenu, w porównaniu do powłoki niklowej, jest spowodowany zmniejszeniem wartości potencjału bariery zerowej o odpowiednio 50 mV i 70 mV.

Stwierdzono, że w przypadku powłok kompozytowych obserwuje się niewielki spadek gęstości nośników ładunku elektrycznego w porównaniu do powłoki niklowej, co prawdopodobnie spowodowane jest obecnością molibdenu. Należy dodać, że zmniejszenie gęstości nośników ładunku elektrycznego N_a w półprzewodniku typu *p* (wskutek zmniejszenia

stężenia wakansów kationowych) powoduje przesunięcie poziomu Fermiego w kierunku wyższych energii i zmniejszenie przewodnictwa elektrycznego warstwy tlenków. Na tej podstawie stwierdzono, że spasywowany nikiel charakteryzuje się większą przewodnością elektryczną w porównaniu do spasywowanych powłok kompozytowych zawierających molibden.

Tab. 8. Parametry równania Mott-Schottky: N_a - gęstość nośników ładunku elektrycznego, E_{fb} - potencjał bariery zerowej, r - względny współczynnik rozwinięcia powierzchni.

Rodzaj powłoki	Rodzaj półprzewodnika	N_a [cm ⁻³]	E_{fb} [mV]	r
Ni	p	$5,2 \times 10^{20}$	384 ± 5	1
Ni+Mo	p	$4,6 \times 10^{20}$	337 ± 4	29
Ni+MoSiO ₂	p	$3,6 \times 10^{20}$	316 ± 8	38

12. PODSUMOWANIE

12.1. Charakterystyka fizyko-chemiczna powłok kompozytowych

Powłoki kompozytowe na osnowie niklu zawierające proszek molibdenu, tj. metalu *3d*-elektronowego i proszek krzemu, tj. niemetalu *3p*-elektronowego otrzymywano metodą elektrolitycznego osadzania, w warunkach galwanostatycznych, z kąpeli zawierającej zawiesinę tych proszków.

Należy podkreślić, że powłoki kompozytowe z podwyższoną zawartością Si w osnowie otrzymywano z kąpeli zawierającej wstępnie chemicznie poniklowane cząstki krzemu. Stąd wniosek, że procesy adsorpcji jonów Ni^{2+} i migracji zawiesiny cząstek krzemu w kierunku katody, przebiegają łatwiej na poniklowanym proszku niż na proszku w stanie wyjściowym. Przeprowadzona ilościowa analiza fazowa wykazała, że zawartość cząstek Mo i Si w otrzymanych powłokach kompozytowych zależy od stosowanych parametrów procesu elektroosadzania, między innymi od gęstości prądu oraz ilości przepuszczonego ładunku. Stwierdzono, że zawartość zabudowanego składnika *3p*-elektronowego w powłokach Ni+Mo+Si_{Ni} wzrasta ze wzrostem ilości proszku Si_{Ni} w kąpeli, co tłumaczyć można rosnącym udziałem, w procesie tworzenia powłoki, jonów adsorbujących się na metalicznej powierzchni zhydratowanych cząstek Si_{Ni} (tworzących powierzchniowy kompleks aktywny), natomiast maleje wraz ze wzrostem gęstości prądu osadzania, co z kolei spowodowane jest częściową desorpcją jonów Ni^{2+} z powierzchni cząstek Si_{Ni} wywołaną oddziaływaniem silniejszego pola elektrycznego. Powłoki Ni+Mo+Si_{Ni} otrzymane w warunkach opisanych w rozdziale 7.1. zawierają od 17 % do 46 % wag. molibdenu oraz od 2 % do 20 % wag. krzemu, natomiast dla powłok Ni+Mo zawartość molibdenu zmienia się w granicach od 28 % do 63 % wag.

Jakościowa analiza fazowa otrzymanych powłok wykazała obecność krystalicznych faz metalu *3d*-elektronowego, niemetalu *3p*-elektronowego oraz nanokrystalicznej osnowy niklowej. Ponadto stwierdzono, że wbudowanie cząstek stałych w strukturę powłoki kompozytowej powoduje zmniejszenie wielkości krystalitów osnowy, w porównaniu do powłoki niklowej.

Wykazano, że morfologia powierzchni powłok Ni+Mo i Ni+Mo+Si_{Ni} w stanie wyjściowym jest zależna od rodzaju cząstek zabudowanych w osnowie niklowej. Charakterystyczną cechą badanych powłok kompozytowych, jest znacznie rozwinięta topografia oraz występowanie małych skupisk elektrolitycznie osadzonego niklu na

powierzchni cząstek proszków Mo i Si_{Ni} , obok znacznie większych skupisk niklu tworzącego podstawę. Należy zauważyć, że fakt ten stanowi potwierdzenie dwojakiego (homogennego i heterogennego) mechanizmu zarodkowania i wzrostu podstawy kompozytu.

Przeprowadzona obróbka cieplna w atmosferze argonu zmieniła zarówno skład fazowy jak i morfologię powierzchni powłok Ni+Mo i Ni+Mo+ Si_{Ni} . W wyniku reakcji zachodzących pomiędzy wbudowanymi składnikami kompozytu a podstawą niklową, powstały fazy międzymetaliczne i/lub roztwory stałe. I tak, w przypadku powłoki Ni+Mo w wyniku reakcji podstawy niklowej z wbudowanym proszkiem molibdenu powstał związek międzymetaliczny Ni_3Mo i roztwór stały molibdenu w niklu. Natomiast w przypadku powłoki Ni+Mo+ Si_{Ni} wykazano obecność Ni i Mo - co świadczy o obecności pewnej ilości nieprzereagowanych składników kompozytu - oraz obecność nowych faz: Mo_5Si_3 , NiSi , $\text{Mo}_2\text{Ni}_3\text{Si}$. Należy dodać, że wielofazowy skład powłok kompozytowych, po obróbce cieplnej, wynika z lokalnego zróżnicowania składu chemicznego powłoki w stanie wyjściowym. Tak otrzymane powłoki zostały następnie poddane badaniom odporności korozyjnej w środowisku alkalicznym.

Obróbka cieplna powłok kompozytowych przeprowadzona w atmosferze powietrza miała na celu otrzymanie, na powierzchni powłoki, produktów utlenienia składników kompozytu. W przypadku powłoki Ni+Mo obok pewnej ilości niezwiązanego niklu i molibdenu, prawdopodobnie spasywowanych w tych warunkach obróbki cieplnej, stwierdzono obecność faz: NiO , MoO_2 i NiMoO_4 . Natomiast w przypadku powłoki Ni+Mo+ Si_{Ni} , stwierdzono dodatkowo obecność fazy SiO_2 . Tak zmodyfikowane powłoki, charakteryzujące się zróżnicowanym składem fazowym na powierzchni, zostały zbadane jako materiał anodowy w procesie elektrolitycznego wydzielania tlenu.

Powłoki kompozytowe po przeprowadzonej obróbce cieplnej charakteryzują się całkowicie odmienną morfologią powierzchni w porównaniu do powłok w stanie wyjściowym. Na rysunkach 28, 29 i 31 można zaobserwować charakterystyczne długie pustki w przypadku powłok kompozytowych Ni+Mo oraz głębokie pory w przypadku powłok kompozytowych Ni+Mo+ Si_{Ni} . Na powierzchni powłok widoczne są również zmiany wskazujące na przereagowanie składników kompozytu.

12.2. Elektrochemiczna charakterystyka powłok kompozytowych

Elektrochemiczne właściwości powłok kompozytowych Ni+Mo oraz Ni+Mo+Si_{Ni} w stanie wyjściowym oraz po obróbce cieplnej badano w procesie: i) korozyjnym (związanym z przeniesieniem ładunku elektrycznego między biegunami mikroogniwa korozyjnego), ii) wydzielania wodoru (związanym z przeniesieniem ładunku elektrycznego z materiału elektrody na jony depolaryzatora w elektrolicie), iii) wydzielania tlenu (związanym z przeniesieniem ładunku elektrycznego z jonów w roztworze na materiał elektrody).

Badania odporności korozyjnej zostały przeprowadzone na powłokach Ni+Mo o zawartości molibdenu 30 % wag. oraz na powłokach Ni+Mo+Si_{Ni} o porównywalnej zawartości Mo (29 % wag.) i zawartości Si 19 % wag. w stanie wyjściowym i po obróbce cieplnej w atmosferze argonu i powietrza. Badania prowadzono metodą Sterna-Gearyego oraz za pomocą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej w środowisku alkalicznym (5 M roztwór KOH). W celu określenia odporności korozyjnej badanych powłok wyznaczono takie parametry jak: potencjał korozyjny - E_{kor} , gęstość prądu korozyjnego - j_{kor} oraz opór polaryzacji - R_p . Natomiast na podstawie widm impedancyjnych otrzymanych metodą EIS określono sposób kontroli procesu korozyjnego, wyznaczono wartość oporu polaryzacji i współczynnik rozwinięcia elektrochemicznie aktywnej powierzchni R_f .

Badania procesu wydzielania wodoru przeprowadzono na elektrodach Ni+Mo i Ni+MoSi o różnych składach chemicznych w stanie wyjściowym, na elektrodzie Ni+Mo+Si_{Ni} poddanej obróbce cieplnej w argonie oraz na elektrodzie niklowej. Natomiast badania procesu elektrowydzielania tlenu prowadzono na powłokach kompozytowych Ni+Mo o zawartości molibdenu 30 % wag., Ni+MoSiO₂ o porównywalnej zawartości Mo (29 % wag.) i zawartości Si 19 % wag. oraz na powłoce niklowej po obróbce cieplnej w atmosferze powietrza. Powłoki badano w procesach HER i OER wykorzystując metodę galwanostatyczną, metody potencjodynamiczne oraz metodę elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej.

Na podstawie liniowych części krzywych polaryzacji $\eta = f(\lg j)$, stacjonarnych (w przypadku wydzielania wodoru) i quasi-stacjonarnych (w przypadku wydzielania tlenu), wyznaczano następujące parametry: współczynnik kierunkowy prostej b [V dec⁻¹], gęstość prądu wymiany j_0 [A cm⁻²], η_{100} [V] - nadpotencjał przy prądzie katodowym równym $j = -100$ mA cm⁻², a także η_{10} [V] - nadpotencjał przy prądzie anodowym równym $j = 10$ mA cm⁻². Powyższe parametry posłużyły do określenia zachowania badanego materiału elektrodowego w procesie elektrolitycznego wydzielania wodoru i tlenu.

Na podstawie przyjętego mechanizmu badanego procesu elektrochemicznego oraz wykresów Bodego i Nyquista dokonano wyboru elektrycznego obwodu zastępczego, charakteryzującego granicę faz elektroda-elektrolit w procesach korozyjnych, HER i OER. Następnie, eksperymentalne widma impedancyjne aproksymowano za pomocą wybranego modelu, w wyniku czego otrzymano parametry: R_s , R_{ct} , T , ϕ . Dodatkowo, na podstawie wyznaczonej wartości pojemności podwójnej warstwy elektrycznej, określono współczynnik rozwinięcia elektrochemicznie aktywnej powierzchni R_f .

Ponadto aproksymacja, gęstości prądu (Równ. 45) i odwrotności oporu przeniesienia ładunku (Równ. 54), jako funkcji nadpotencjału, pozwoliła na wyznaczenie parametrów kinetycznych charakteryzujących proces HER na badanych powłokach tj.: stałych szybkości k_1 , k_{-1} i k_2 , katodowego współczynnika przeniesienia β oraz stopnia pokrycia powierzchni zaadsorbowanym wodorem θ .

Parametry charakteryzujące warstwy tlenkowe powstające na powierzchni powłok Ni, Ni+Mo i Ni+MoSiO₂ po obróbce cieplnej w atmosferze powietrza wyznaczono w oparciu o równanie (29). W wyniku liniowej aproksymacji zależności $1/C_{sc}^2 = f(E)$ otrzymano wartości potencjału bariery zerowej E_{fb} oraz gęstości nośników ładunku elektrycznego N_a . Należy dodać, że zakres potencjałów w których prowadzono badania wybrano na podstawie krzywych woltamperometrycznych $\lg j = f(E)$ otrzymanych w procesie anodowej polaryzacji elektrod.

12.2.1. Charakterystyka odporności korozyjnej powłok kompozytowych

Stwierdzono, że w przypadku powłok Ni+Mo i Ni+Mo+SiNi poddanych obróbce cieplnej w atmosferze argonu i powietrza wartości gęstości prądu korozyjnego są mniejsze, a wartości oporu polaryzacji większe w porównaniu do parametrów wyznaczonych dla powłok w stanie wyjściowym. Dodatkowo, wartość potencjału korozyjnego wyznaczona dla powłok po obróbce cieplnej jest przesunięta w kierunku wartości dodatnich (Tab. 2). Powyższa charakterystyka wyraźnie wskazuje na mniejszą odporność korozyjną powłok Ni+Mo i Ni+Mo+SiNi w stanie wyjściowym w porównaniu do powłok po obróbce cieplnej i powłoki niklowej. Generalnie, należy stwierdzić, że przyczyną niewielkiej odporności korozyjnej badanych powłok w stanie wyjściowym jest: i) niejednorodny rozkład składników kompozytu na powierzchni, powodujący powstawanie katodowych i anodowych obszarów ii) rozwinięta topografia powierzchni iii) niewielki opór reakcji przeniesienia ładunku przez granicę faz.

Porównując natomiast powłoki kompozytowe Ni+Mo i Ni+Mo+Si_{Ni} po obróbce cieplnej w atmosferze argonu i powietrza stwierdzono, że obróbka cieplna w powietrzu powoduje pogorszenie odporności korozyjnej.

Wyniki badań otrzymane metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej wykazały, że proces korozji powłok w stanie wyjściowym przebiega w warunkach kontroli aktywacyjnej, co oznacza, że czynnikiem limitującym jest tutaj szybkość przeniesienia ładunku przez granicę faz oraz, że na powierzchni powłok nie występują zjawiska pasywacji utrudniające odprowadzenie produktów korozji i dalsze roztwarzanie materiału powłoki. W przypadku powłok po obróbce cieplnej proces korozji przebiega w warunkach kontroli dyfuzyjnej, co oznacza, że na powierzchni powłoki tworzą się warstwy pasywne blokujące dostęp depolaryzatorów do elektrody, i utrudniające odpływ produktów korozji w głąb elektrolitu.

Wartości wyznaczonych parametrów R_f wskazują na znaczne zmniejszenie elektrochemicznie aktywnej powierzchni powłok kompozytowych poddanych obróbce cieplnej, co wpływa na poprawę ich odporności korozyjnej w porównaniu do powłok w stanie wyjściowym.

Współczynnik j_{kor}/R_f (Tab. 3), uwzględniający elektrochemicznie aktywną powierzchnię, wyznaczony dla powłoki Ni+Mo+Si_{Ni} po obróbce cieplnej w argonie, wskazuje, że powstałe fazy czyli mono- i bi- metaliczne krzemki (Mo₅Si₃, NiSi, Mo₂Ni₃Si - Rys. 26) wyraźnie poprawiają rzeczywistą odporność korozyjną materiału elektrody. W szczególności rzeczywista szybkość korozji dla tej powłoki jest około 2,5 razy mniejsza w porównaniu do powłoki Ni+Mo poddanej analogicznej obróbce cieplnej, około 3,5 razy mniejsza w porównaniu do powłok Ni+Mo i Ni+Mo+Si_{Ni} w stanie wyjściowym oraz około 13 razy mniejsza w porównaniu do powłoki niklowej.

Wykazano, że najbardziej odporną na agresywne działanie alkalicznego środowiska korozyjnego spośród wszystkich badanych powłok jest powłoka Ni+Mo+Si_{Ni} poddana obróbce cieplnej w argonie. Charakteryzuje się ona najmniejszą wartością gęstości prądu korozyjnego i największą wartością oporu polaryzacji. Wynik ten należy tłumaczyć: i) zmniejszoną ilością niezwiązanego niklu, krzemu i molibdenu w powłoce, ii) obecnością nowych faz powstałych w wyniku obróbki cieplnej i różniących się od składników kompozytu w stanie wyjściowym aktywnością elektrochemiczną oraz iii) znacznie zmniejszoną elektrochemicznie aktywną powierzchnią powłok.

Należy podkreślić, że wartości oporu polaryzacji otrzymane metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej zgadzają się z wynikami otrzymanymi metodą klasyczną w oparciu o analizę według metody Sterna-Gearyego (Tab. 2 i Tab. 3).

12.2.2. Elektrochemiczna charakterystyka powłok w procesie wydzielania wodoru

Przedstawiona charakterystyka otrzymanych powłok kompozytowych w procesach przeniesienia ładunku elektrycznego z elektrody na cząsteczki depolaryzatora w roztworze (na przykładzie redukcji cząsteczek wody do wodoru) wykazała, że na kształtowanie aktywności elektrochemicznej katodowych materiałów elektrodowych wpływa zarówno obecność aktywatora (tj. molibdenu) w powłoce jak i obecność modyfikatora modelującego topografię powierzchni elektrody (tj. krzemu).

Wyznaczone wartości współczynnika kierunkowego prostej Tafela otrzymane dla elektrod Ni, Ni+Mo, Ni+MoSi są porównywalne, co świadczy o tym, że mechanizm procesu HER na badanych powłokach jest taki sam i jest kontrolowany przez reakcję (35).

Wyznaczone, dla modyfikowanych krzemem powłok kompozytowych Ni+MoSi, wartości $-\eta_{100}$ są niższe, natomiast gęstości prądu wymiany i współczynniki rozwinięcia elektrochemicznie aktywnej powierzchni wyższe, w porównaniu do powłoki Ni+Mo i powłoki niklowej (Tab. 4 i Tab. 5). Ponadto stwierdzono, że wartości stałych szybkości k_{av} (wyznaczone przy tym samym nadpotencjale elektrody) maleją w następującym porządku: Ni+MoSi > Ni+Mo > Ni (Tab. 7). Wyznaczone parametry wyraźnie wskazują, że powłoki kompozytowe w stanie wyjściowym charakteryzują się większą aktywnością w procesie HER w porównaniu do powłoki niklowej, przy czym, spośród wszystkich badanych powłok najbardziej efektywna w procesie wydzielania wodoru jest modyfikowana krzemem powłoka Ni+MoSi. Należy dodać, że w przypadku powłoki Ni+Mo+SiNi poddanej obróbce cieplnej w argonie, aktywność elektrochemiczna w procesie HER jest porównywalna z aktywnością powłoki niklowej.

Stwierdzono, że podwyższona aktywność elektrod kompozytowych w stanie wyjściowym w procesie HER, wynika głównie ze wzrostu elektrochemicznie aktywnej powierzchni elektrody. Zarazem jednak, wartości parametrów $k_{av(-\eta=150mV)}/R_{f(-\eta=150mV)}$ i $j_{(-\eta=150mV)}/R_{f(-\eta=150mV)}$ wyznaczone dla badanych materiałów elektrodowych (Tab. 7), wskazują na nieznaczny wzrost rzeczywistej aktywności powłok spowodowany synergetycznym oddziaływaniem zabudowanego składnika metalicznego tj. molibdenu z osnową niklową.

Należy dodać, że zwiększenie rzeczywistej aktywności elektrochemicznej powłoki Ni+MoSi_i w porównaniu do powłoki Ni+Mo związane jest z utworzeniem dodatkowego kontaktu aktywatora molibdenowego z roztworem na drodze chemicznego wyługowania krzemu.

Stwierdzono, że stopień pokrycia elektrody θ zaadsorbowanym wodorem osiąga stałą wartość przy wyższych nadpotencjałach dla powłok Ni i Ni+Mo w porównaniu do powłoki Ni+MoSi_i. Ponadto, największa wartość θ (tj. 59 %) została wyznaczona dla powłoki niklowej, podczas gdy dla powłok kompozytowych Ni+Mo i Ni+MoSi_i wartość θ wynosi odpowiednio 41 % i 55 %. Zmniejszenie wartości stopnia pokrycia w przypadku elektrod kompozytowych jest tłumaczone zróżnicowanym składem chemicznym powierzchni oraz bogatą topografią, co generuje pewien rozkład szybkości procesu wydzielania wodoru na powierzchni elektrody. Należy podkreślić, że wśród badanych powłok jedynie dla powłoki Ni+MoSi_i obserwuje się jednocześnie: najszybsze osiągnięcie stanu wysycenia powierzchni wodorem i niewiele mniejszy od elektrody niklowej stopień pokrycia powierzchni.

W tabeli 9 przedstawiono parametry kinetyczne k_{av} , $-\eta_{100}$ i j_0 , które pozwoliły uszeregować badane materiały elektrodowe według wzrastającej aktywności w procesie elektrolitycznego wydzielania wodoru: Ni < Ni+Mo < Ni+MoSi_i. Dodatkowo, otrzymane parametry porównano z danymi literaturowymi otrzymanymi dla podobnych materiałów elektrodowych, stosowanych do wydzielania wodoru. Stwierdzono, że zarówno powłoki Ni+Mo jak i modyfikowane krzemem powłoki Ni+MoSi_i charakteryzują się bardzo wysoką aktywnością jako katodowe materiały elektrodowe w procesie wydzielania wodoru.

Tab. 9. Porównanie aktywności materiałów elektrodowych stosowanych do wydzielania wodoru.

Warunki badań	Rodzaj materiału elektrodowego	Aktywność			Odnosnik literaturowy
		k_{av} [mol s ⁻¹ cm ⁻²]	$-\eta_{100}$ [mV]	j_0 [A cm ⁻²]	
5M KOH-298 K	Ni	1,50×10 ⁻⁹	358	0,2×10 ⁻³	
5M KOH-298 K	Ni+Mo	4,66×10 ⁻⁸	215	5,4×10 ⁻³	
5M KOH-298 K	Ni+Mo _{Si}	5,44×10 ⁻⁸	189	6,4×10 ⁻³	
1M KOH-298 K polikrystaliczny	Ni			5,0×10 ⁻⁵	[234]
1M NaOH-298 K polikrystaliczny	Mo			5,4×10 ⁻⁶	[13]
1M NaOH-298 K	Ni ₂ Mo			7,0×10 ⁻⁵	[13]
1M NaOH-298 K	Ni ₃ Mo			3,2×10 ⁻⁵	[13]
1M NaOH-298 K	Ni ₄ Mo			1,3×10 ⁻⁵	[13]
5M KOH-298 K	Ni-P+Ti		540	8,9×10 ⁻⁵	[159]
5M KOH-298 K	Ni+Ti	2,4×10 ⁻¹¹	428	2,0×10 ⁻⁴	[243]
5M KOH-298 K	Ni+V	2,0×10 ⁻¹¹	443	1,8×10 ⁻⁴	[243]
5M KOH-298 K	Ni+Al	4,5×10 ⁻¹⁰	342	1,7×10 ⁻³	[244]
5M KOH-298 K	Ni+Mo+Ti	1,6×10 ⁻⁹	248	1,1×10 ⁻³	[243]
5M KOH-298 K	Ni+Mo+V	2,8×10 ⁻⁹	206	2,1×10 ⁻³	[243]
5M KOH-298 K	Ni+Al+Ti	4,4×10 ⁻⁹	289	7,6×10 ⁻³	[244]
5M KOH-298 K	Ni+Ti+V	1,1×10 ⁻⁹	282	1,3×10 ⁻³	[243]
5M KOH-298 K	Ni+Mo+Ti+V	1,3×10 ⁻⁹	264	1,6×10 ⁻³	[243]

12.2.3. Elektrochemiczna charakterystyka powłok kompozytowych w procesie wydzielania tlenu

Anodowe materiały elektrodowe stosowane w elektrolizie wody lub ogniwach paliwowych do elektrolitycznego wydzielania tlenu narażone są na silne oddziaływania środowiska i na powierzchniowe utlenianie wskutek wydzielanego tlenu. Stąd też, aby zapobiec reakcjom utleniania w trakcie badań elektrochemicznych wykorzystano powłoki poddane uprzednio utleniającej obróbce cieplnej. Należy dodać, że powłoki poddane takiej obróbce wykazywały lepszą odporność korozyjną w środowisku alkalicznym w porównaniu do powłok w stanie wyjściowym.

Jakościowa analiza fazowa wykazała dla powłok kompozytowych Ni+Mo i Ni+Mo+Si_{Ni}, poddanych obróbce cieplnej w powietrzu, obecność faz Ni i Mo współwystępujących z nowo utworzonymi fazami: NiO, MoO₂, NiMoO₄ oraz SiO₂ dla powłoki Ni+Mo+Si_{Ni} (Rys. 30).

Szczególne istotna okazuje się być obecność fazy SiO_2 , która poprzez chemiczne ługowanie w silnie alkalicznym środowisku wpływa na zwiększenie rozwinięcia powierzchni elektrody w porównaniu do morfologii elektrody po obróbce cieplnej w atmosferze powietrza (Rys. 51). A więc, podobnie jak krzem w katodowych materiałach elektrodowych, omawianych w rozdziale 10, także SiO_2 w powłoce $\text{Ni+Mo+Si}_{\text{Ni}}$ poddanej obróbce cieplnej w atmosferze powietrza pełni rolę modyfikatora powierzchni.

Dla wszystkich badanych materiałów elektrodowych wykazano występowanie dwóch liniowych obszarów na wykresach $\eta = f(\lg j)$, charakteryzujących proces wydzielania tlenu. Wartości współczynników kierunkowych b , wyznaczonych dla tych obszarów, mieszczą się w zakresie od 39 mV dec^{-1} do 49 mV dec^{-1} dla zakresu niskich nadpotencjałów i od 114 mV dec^{-1} do 130 mV dec^{-1} dla zakresu wysokich nadpotencjałów.

Wyznaczone wartości współczynnika b dla powłok Ni , Ni+Mo i Ni+MoSiO_2 wskazują, że proces OER przebiega na nich według tego samego mechanizmu, a jego szybkość w zakresie niskich nadpotencjałów limitowana jest reakcją (55) oraz reakcją (53) w zakresie wyższych nadpotencjałów. Należy dodać, że współczynniki kierunkowe wyznaczone na podstawie quasi-stacjonarnych zależności $\eta = f(\lg j)$ oraz zależności $\eta = f(-\lg R_{\text{ct}})$ wykonanych na podstawie badań metodą EIS wykazują dobrą zgodność.

Wyznaczone wartości η_{10} , j_0 i $1/R_{\text{ct}}$ jednoznacznie wskazują, że powłoki Ni+Mo i Ni+MoSiO_2 charakteryzują się większą aktywnością elektrochemiczną w procesie elektrolitycznego wydzielania tlenu w porównaniu do powłoki niklowej. Ponadto wykazano, że powłoki kompozytowe poddane utleniającej obróbce cieplnej oraz obróbce chemicznej są bardziej efektywne jako anodowe materiały elektrodowe do elektrolitycznego wydzielania tlenu niż powłoki kompozytowe zawierające tylko molibden.

Na podstawie obliczonych wartości C_{dl} stwierdzono, że z powodu znacznego zwiększenia się elektrochemicznie aktywnej powierzchni elektrody, powłoki Ni+MoSiO_2 wykazują najlepszą aktywność spośród wszystkich badanych materiałów. Przy czym, należy zwrócić uwagę, że w miarę wzrostu nadpotencjału reakcji elektrodowej, następuje zmniejszenie elektrochemicznie dostępnej powierzchni, co należy wiązać z adsorbowaniem się na powierzchni pęcherzyków tlenu i wystąpieniem efektu jej blokowania.

W przypadku badanych materiałów elektrodowych, niezależnie od ich składu fazowego, uwzględniono wpływ tlenkowych warstw powierzchniowych (ich rodzaju, właściwości geometrycznych oraz elektrycznych) na zdolność przeniesienia ładunku w procesie wydzielania tlenu.

Stwierdzono, że ujemna wartość współczynnika kierunkowego liniowego obszaru na wykresie $1/C_{sc}^2 = f(E)$ wskazuje na to, że warstwy tlenkowe na powłokach kompozytowych i na powłoce niklowej są półprzewodnikami typu *p*. Należy dodać, że współczynnik kierunkowy prostej wzrasta wraz ze wzrostem częstotliwości, przy czym wartość przecięcia z osią odciętych jest jednakowa. Ponadto wykazano, że obecność molibdenu w powłokach kompozytowych, a także wylugowanie krzemu lub jego tlenków w środowisku alkalicznym było przyczyną wzrostu rozwinięcia powierzchni i zmniejszenia się wartości potencjału E_{fb} w odniesieniu do powłoki niklowej. Stwierdzono, że przesunięcie potencjału E_{fb} powoduje także przesunięcie, w tym samym kierunku, wartości nadpotencjału wydzielania tlenu. Stąd wniosek, że wzrost szybkości procesu elektrolitycznego wydzielania tlenu na powierzchni powłok kompozytowych jest związany ze zmniejszeniem się wartości potencjału bariery zerowej. Zatem, wyznaczony potencjał E_{fb} stanowi parametr opisujący aktywność materiałów elektrodowych w procesie OER.

Przedstawiona charakterystyka materiałów elektrodowych w procesach przeniesienia ładunku elektrycznego z jonów w roztworze na materiał elektrodowy (na przykładzie utlenienia jonów OH^- do tlenu) wykazała, że aktywność elektrochemiczna anodowych materiałów elektrodowych, podobnie jak w przypadku katodowych materiałów elektrodowych, jest zależna od aktywatora i modyfikatora modelującego topografię powierzchni. Wykazano, że aktywatorem w badanych materiałach były tlenki: NiO , MoO_2 , $NiMoO_4$, a modyfikatorem powierzchni kwasowy tlenek krzemu rozpuszczalny w silnie alkalicznym środowisku. Należy podkreślić, że zwiększenie aktywności elektrochemicznej w procesie OER badanych powłok kompozytowych $Ni+Mo$ i $Ni+Mo_{SiO_2}$ związane jest przede wszystkim ze zwiększeniem się elektrochemicznie aktywnej powierzchni. Porównanie wartości wyznaczonych parametrów charakteryzujących reakcję OER pozwoliło uszeregować badane materiały według wzrastającej ich aktywności w tym procesie: $Ni < Ni+Mo < Ni+Mo_{SiO_2}$.

W tabeli 10 przedstawiono parametry b i j_0 , otrzymane dla powłok kompozytowych $Ni+Mo$ i $Ni+Mo_{SiO_2}$ oraz dla omawianych w literaturze podobnych materiałów elektrodowych, stosowanych do wydzielania tlenu. Porównanie tych parametrów wykazało, że zarówno powłoki $Ni+Mo$ jak i modyfikowane krzemem powłoki $Ni+Mo_{SiO_2}$ charakteryzują się bardzo wysoką aktywnością jako anodowe materiały elektrodowe w procesie wydzielania tlenu.

Tab. 10. Porównanie aktywności materiałów elektrodowych stosowanych do wydzielania tlenu; wartości parametrów *b* i *j*₀ wyznaczone dla dwóch liniowych obszarów (niski i wysoki zakres nadpotencjału) na wykresie $\eta = f(\lg j)$.

Warunki badań	Rodzaj materiału elektrodowego	<i>b</i> [mV dec ⁻¹]		<i>j</i> ₀ [A cm ⁻²]		Oдноśnik literaturowy
		niski zakres	wysoki zakres	niski zakres	wysoki zakres	
		η	η	η	η	
5M KOH-298 K	Ni	39	114	4,4×10 ⁻¹¹	7,3×10 ⁻⁶	
5M KOH-298 K	Ni+Mo	43	116	5,5×10 ⁻⁹	9,7×10 ⁻⁵	
5M KOH-298 K	Ni+Mo _{SiO2}	49	130	5,0×10 ⁻⁸	4,1×10 ⁻⁴	
5M KOH-298 K	Ni-P	63		4,3×10 ⁻⁸		[6]
Piaskowany 15% NaOH-330 K	Ni	38	82	7,0×10 ⁻¹³	3,4×10 ⁻⁸	[8]
Trawiony 2 M HCl + 15g l ⁻¹ H ₂ O ₂ 15% NaOH-330 K	Ni	71	160	1,3×10 ⁻⁷	1,3×10 ⁻⁵	[8]
30% KOH - 298 K	Mo	200	283	1,0×10 ⁻⁴		[245]
5M KOH-298 K	Ni-P+Sc ₂ O ₃ (13%wag.)	99		1,2×10 ⁻⁶		[6]
15% NaOH-330 K	NiCo ₂ O ₄ - A	200		2,0×10 ⁻⁴		[246]
15% NaOH-330 K	NiCo ₂ O ₄ - B	94	140	2,9×10 ⁻⁵	4,9×10 ⁻⁵	[246]
15% NaOH-330 K	NiCo ₂ O ₄ - C	79	109	6,0×10 ⁻⁶	1,3×10 ⁻⁵	[246]
15% NaOH-330 K	NiCo ₂ O ₄ - D	78	136	2,2×10 ⁻⁶	1,7×10 ⁻⁵	[246]
15% NaOH-330 K	NiCo ₂ O ₄ - T	54	112	1,0×10 ⁻⁶	2,4×10 ⁻⁵	[246]
Co ²⁺ /Ni ⁺² - 5:1 1M KOH-298 K	Ni+Co	46	122	4,3×10 ⁻⁶	2,7×10 ⁻⁴	[15]
Co ²⁺ /Ni ⁺² - 1:1 1M KOH-298 K	Ni+Co	42	120	5,9×10 ⁻⁵	8,4×10 ⁻⁴	[15]
30% KOH-298 K	Co ₃₀ Ni ₇₀	130	143	6,3×10 ⁻⁵		[245]
30% KOH-298 K	Co ₃₀ Mo ₇₀	133	215	2,0×10 ⁻³		[245]
30% KOH-298 K	Ni ₃₀ Mo ₇₀	84	88	4,0×10 ⁻⁶		[245]
30% KOH-298 K	Co ₁₀ Ni ₂₀ Mo ₇₀	110	162	3,2×10 ⁻⁴		[245]

12.3. Wpływ obecności krzemu w powłokach kompozytowych Ni+Mo na ich własności elektrochemiczne

Na podstawie przeprowadzonych badań określono wpływ obecności krzemu w powłokach kompozytowych Ni+Mo na ich własności elektrochemiczne. W szczególności wykazano, że przy odpowiednio dobranych warunkach osadzania można otrzymać powłoki kompozytowe zawierające proszek molibdenu, oraz proszek krzemu. Stwierdzono, że wstępne powierzchniowe poniklowanie proszku krzemu, w procesie chemicznej redukcji jonów niklowych, umożliwia zwiększenie jego zawartości w powłoce kompozytowej, do

20 % wag. przy zawartości molibdenu ok. 30 % wag., co sugeruje, że procesy adsorpcji jonów Ni^{2+} i migracji zawieszonych cząstek Si_{Ni} w kierunku katody, przebiegają łatwiej na poniklowanym proszku niż na proszku krzemu w stanie wyjściowym.

Obecność cząstek proszku *p*-elektronowego tj. krzemu w powłokach kompozytowych $\text{Ni}+\text{Mo}+\text{Si}_{\text{Ni}}$ oraz odpowiednia obróbka cieplna umożliwia utworzenie mieszaniny mono- i bi-metalicznych krzemków (Mo_5Si_3 , NiSi , $\text{Mo}_2\text{Ni}_3\text{Si}$) lub związków tlenkowych (krzemionka).

Wykazano, że przeprowadzona obróbka cieplna w atmosferze argonu poprawia odporność korozyjną, w środowisku silnie alkalicznym, powłok kompozytowych $\text{Ni}+\text{Mo}+\text{Si}_{\text{Ni}}$ w porównaniu do powłok Ni , $\text{Ni}+\text{Mo}$ i $\text{Ni}+\text{Mo}+\text{Si}_{\text{Ni}}$ w stanie wyjściowym i po obróbce cieplnej w atmosferze powietrza. Świadczy o tym potencjał korozyjny przesunięty w stronę dodatnich wartości, mniejsza wartość prądu korozyjnego i współczynnika elektrochemicznie aktywnej powierzchni, a także wysokie wartości oporu polaryzacji. Wykazano, że poprawa odporności korozyjnej w powłokach $\text{Ni}+\text{Mo}+\text{Si}_{\text{Ni}}$ poddanych obróbce cieplnej w atmosferze argonu jest spowodowana obecnością mono- i bi-metalicznych krzemków niklu i molibdenu oraz znacznie zmniejszoną elektrochemicznie aktywną powierzchnią.

Stwierdzono, że wyługowanie krzemu lub jego tlenków z powierzchni powłok kompozytowych $\text{Ni}+\text{Mo}+\text{Si}_{\text{Ni}}$ zwiększa ich elektrochemicznie aktywną powierzchnię powodując odsłonięcie głębiej zabudowanych cząstek molibdenu lub tlenków molibdenu i niklu. Zauważono, że na drodze tak przeprowadzonej powierzchniowej modyfikacji, krzem korzystnie wpływa na właściwości elektrochemiczne powłok, nadając im szczególnych cech aktywnego materiału elektrodowego w procesie wydzielania wodoru lub tlenu, przy zachowaniu właściwości katalitycznych *d*-elektronowych składników.

Stwierdzono, że wyługowanie krzemu lub jego tlenków z elektrody $\text{Ni}+\text{Mo}+\text{Si}_{\text{Ni}}$, w środowisku alkalicznym, a także obecność molibdenu były przyczyną przesunięcia potencjału E_{fb} w kierunku mniejszych wartości w odniesieniu do elektrod Ni i $\text{Ni}+\text{Mo}$, co również oznacza przesunięcie nadpotencjału wydzielania tlenu w tym samym kierunku.

Należy dodać, że aktywność elektrochemiczna w procesie wydzielania wodoru powłoki $\text{Ni}+\text{Mo}+\text{Si}_{\text{Ni}}$ poddanej obróbce cieplnej w atmosferze argonu jest porównywalna do aktywności powłoki niklowej i mniejsza od aktywności powłok $\text{Ni}+\text{Mo}$ oraz $\text{Ni}+\text{MoSi}$ w stanie wyjściowym.

13. WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań sformułowano następujące wnioski końcowe:

- Stwierdzono, że przy odpowiednio dobranych warunkach osadzania można otrzymać powłoki kompozytowe zawierające proszek molibdenu, który pełni rolę aktywatora procesu elektrodowego oraz proszek krzemu będący modyfikatorem rozwinięcia powierzchni. Dodatkowo wykazano, że wstępne powierzchniowe poniklowanie proszku krzemu, w procesie chemicznej redukcji jonów niklowych, umożliwia zwiększenie jego zawartości w powłoce kompozytowej.
- Wykazano, że przeprowadzona obróbka cieplna w argonie poprawia odporność korozyjną, w środowisku silnie alkalicznym, powłok kompozytowych Ni+Mo+Si_{Ni} w porównaniu do powłok Ni, Ni+Mo i Ni+Mo+Si_{Ni} w stanie wyjściowym i po obróbce cieplnej w atmosferze powietrza. Poprawa odporności korozyjnej w powłokach Ni+Mo+Si_{Ni} poddanych obróbce cieplnej w atmosferze argonu jest spowodowana obecnością mono- i bi-metalicznych krzemków niklu i molibdenu oraz znacznie zmniejszoną elektrochemicznie aktywną powierzchnią.
- Stwierdzono, że powłoka kompozytowa modyfikowana krzemem wykazuje najlepsze właściwości elektrokatalityczne w procesie wydzielania wodoru w porównaniu z innymi badanymi powłokami kompozytowymi.
- Stwierdzono, że spośród wszystkich badanych powłok kompozytowych najwyższą aktywność w procesie wydzielania tlenu wykazują powłoki modyfikowane krzemem, poddane obróbce cieplnej w atmosferze powietrza.
- Stwierdzono, że obecność molibdenu w powłokach kompozytowych, a także wylugowanie krzemu lub jego tlenków, z powłoki Ni+Mo+Si_{Ni}, w środowisku alkalicznym było przyczyną wzrostu rozwinięcia elektrochemicznie aktywnej powierzchni. Fakt ten odgrywa decydującą rolę w kształtowaniu właściwości katalitycznych zarówno anodowego jak i katodowego kompozytowego materiału elektrodowego.
- Wykazano, że po obróbce cieplnej w atmosferze powietrza na powłokach Ni+Mo+Si_{Ni} tworzą się związki tlenkowe o złożonej budowie, zachowujące się jak warstwy pasywne w procesie ich anodowej polaryzacji. Ponadto stwierdzono, że potencjał E_{fb} może być brany pod uwagę jako parametr opisujący elektrochemiczne właściwości warstw tlenkowych, na których zachodzi reakcja wydzielania tlenu.

14. STRESZCZENIE

Niniejsza praca dotyczy otrzymywania powłok kompozytowych na osnowie niklu i określenia wpływu zabudowanych składników, tj. molibdenu i krzemu, na ich elektrochemiczne właściwości.

W pracy przedstawiono przegląd literatury dotyczący: i) zastosowania materiałów kompozytowych jako katodowych lub anodowych materiałów elektrodowych, ii) wpływu rodzaju materiału i jego obróbki na przebieg katodowego lub anodowego procesu elektrochemicznego, iii) otrzymywania różnych powłok kompozytowych, które stosowane są jako powłoki ochronne lub jako materiały pracujące w układach ślizgowych, iv) mechanizmów przemieszczania się w kierunku katody i zabudowywania do osnowy powłoki kompozytowej cząstek stałych. Ponadto, zwrócono uwagę na wzrost zainteresowania elektrolitycznymi powłokami kompozytowymi stosowanymi jako materiały elektrodowe, wynikający z możliwości kształtowania ich struktury i składu chemicznego w kierunku uzyskania optymalnych właściwości elektrochemicznych. W dalszej części pracy przedstawiono elektrolityczne powłoki kompozytowe na osnowie niklu wykorzystywane jako materiały elektrodowe. Wskazano na szczególną aktywność elektrochemiczną wybranych metali, faz międzymetalicznych oraz tlenków, mogących występować w powłokach jako składniki kompozytu.

Zwrócono uwagę na brak danych literaturowych dotyczących charakterystyki elektrochemicznej powłok kompozytowych zawierających proszki: niemetalu $3p$ - i metalu $3d$ -elektronowego, zdyspergowane w osnowie niklowej. Jako składniki kompozytu wybrano: molibden, który spełniał rolę aktywatora procesu elektrochemicznego, krzem pełniący rolę modyfikatora powierzchni oraz nikiel jako osnowę. Należy podkreślić, że zwiększenie rozwinięcia powierzchni, w tego typu materiałach elektrodowych, można uzyskać poprzez wyługowanie krzemu lub jego tlenków z powłoki kompozytowej. Ponadto, wybrany metal osnowy charakteryzuje się dużym powinowactwem chemicznym w kierunku tworzenia faz międzymetalicznych z wbudowanymi składnikami kompozytu.

W niniejszej pracy przyjęto zatem hipotezę, że obecność proszków krzemu i molibdenu w powłoce kompozytowej na osnowie niklu oraz obróbka cieplna tych powłok wpływa na poprawę własności elektrochemicznych w porównaniu z własnościami powłoki niklowej.

W części doświadczalnej pracy opisano sposób przygotowywania zawieszinowych kąpielii galwanicznych do otrzymywania powłok kompozytowych, charakterystykę

składników kompozytu, warunki elektroosadzania oraz sposób przeprowadzenia obróbki cieplnej. Przedstawiono aparaturę i metody badań własności fizyko-chemicznych oraz elektrochemicznych otrzymanych powłok tj.: i) rentgenowską analizę fazową ii) rentgenowską spektrometrię fluorescencyjną iii) badania morfologii powierzchni za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego iv) metody potencjodynamiczne i galwanostatyczne oraz v) elektrochemiczną spektroskopię impedancyjną.

Dla potwierdzenia hipotezy stosowano powłoki niklowe oraz powłoki kompozytowe dwu- i trój- składnikowe (Ni+Mo, Ni+Mo+Si) w stanie wyjściowym oraz poddane obróbce cieplnej w atmosferze argonu i powietrza. Ze względu na fakt, że właściwości elektrochemiczne otrzymanych powłok zależą od wielu czynników, w pierwszej kolejności określono wpływ parametrów osadzania na skład chemiczny, skład fazowy i morfologię powierzchni. Następnie, określono wpływ obróbki cieplnej na ich właściwości fizyko-chemiczne i elektrochemiczne.

Otrzymane powłoki kompozytowe, przed i po obróbce cieplnej, scharakteryzowano jako materiały elektrodowe w procesach przeniesienia ładunku tj. elektrowydzielania wodoru i tlenu oraz jako powłoki ochronne w środowisku alkalicznym.

Wykazano, że wstępne powierzchniowe poniklowanie cząstek krzemu w procesie chemicznej redukcji jonów niklowych umożliwia zwiększenie jego zawartości w powłoce kompozytowej. Maksymalne zawartości krzemu (do 20 % wag. przy zawartości molibdenu ok. 30 % wag.) otrzymano przy najniższych stosowanych gęstościach prądowych (tj. 100 mA cm^{-2}) z kąpeli zawierającej 50 g dm^{-3} proszku krzemu.

Obecność cząstek proszku *p*-elektronowego tj. krzemu $\text{Ni+Mo+Si}_{\text{Ni}}$ oraz cząstek proszku *d*-elektronowego tj. molibdenu, w powłokach kompozytowych oraz odpowiednia obróbka cieplna umożliwia utworzenie mieszaniny mono- i bi- metalicznych krzemków (Mo_5Si_3 , NiSi , $\text{Mo}_2\text{Ni}_3\text{Si}$) lub związków tlenkowych (molibdeniany, krzemionka).

Wykazano, że przeprowadzona obróbka cieplna w atmosferze argonu poprawia odporność korozyjną, w środowisku silnie alkalicznym, powłok kompozytowych $\text{Ni+Mo+Si}_{\text{Ni}}$ w porównaniu do powłok Ni, Ni+Mo i $\text{Ni+Mo+Si}_{\text{Ni}}$ w stanie wyjściowym i po obróbce cieplnej w atmosferze powietrza. Wykazano, że poprawa odporności korozyjnej w powłokach $\text{Ni+Mo+Si}_{\text{Ni}}$ poddanych obróbce cieplnej w atmosferze argonu jest spowodowana obecnością mono- i bi- metalicznych krzemków niklu i molibdenu oraz znacznie zmniejszoną elektrochemicznie aktywną powierzchnią.

Wykazano, że krzem i jego tlenki obecne w powłokach kompozytowych ulegają wyługowaniu w środowisku silnie alkalicznym zwiększając tym samym rozwinięcie powierzchni elektrody i powodując odsłonięcie głębiej zabudowanych cząstek molibdenu lub tlenków molibdenu i niklu. Zauważono, że na drodze tak przeprowadzonej powierzchniowej modyfikacji, krzem korzystnie wpływa na własności elektrochemiczne powłok, nadając im szczególnych cech aktywnego materiału elektrodowego w procesie wydzielania wodoru lub tlenu, przy zachowaniu własności katalitycznych *d*-elektronowych składników.

Należy dodać, że aktywność elektrochemiczna w procesie wydzielania wodoru powłoki Ni+Mo+Si_{Ni} poddanej obróbce cieplnej w atmosferze argonu jest porównywalna do aktywności powłoki niklowej i mniejsza od aktywności powłok Ni+Mo oraz Ni+MoSi_i w stanie wyjściowym.

W części podsumowującej określono wpływ krzemu jako modyfikatora powierzchni elektrody na aktywność elektrochemiczną otrzymanych powłok oraz zaproponowano optymalne materiały katodowe i anodowe do elektrolitycznego wydzielania wodoru i tlenu.

Najważniejsze osiągnięcia pracy przedstawiono we wnioskach.

ABSTRACT

Effect of silicon doping on electrochemical properties of Ni+Mo composite coatings

The present work concerns a new kind of composite materials, which could be applied in industrial scale in various electrochemical processes like hydrogen or oxygen evolution in water electrolysis or in production of corrosion protective coatings. Generally, improvement of electrochemical properties of the composite electrode materials, especially an increase in catalytic activity could be achieved by increase in the intrinsic activity and/or by increase in the real surface area.

It is well known, that nickel as a coating material is characterized by a good corrosion resistance and a good electrochemical activity in the processes of the hydrogen (HER) and the oxygen (OER) evolution. From these reasons, nickel was chosen as a basic component of the studied composite materials. In order to increase the intrinsic activity and the real surface area of the investigated materials the powder particles of *d*-electron element (i.e. molybdenum) and a silicon powder were embedded into the nickel matrix.

It was stated that the presence of initially nickeled Si powder (obtained using electroless method) in the bath results in the significant increase in silicon content in Ni+Mo+Si_{Ni} coatings. The maximum content of silicon (c.a. 20 wt. % at content of Mo - 30 wt. %) in studied composite coatings was obtained at current density $j = 100 \text{ mA cm}^{-2}$ and from the bath in which 50 g dm^{-3} of silicon particles was dispersed. So the conclusion is, that the processes of Ni²⁺ ions adsorption and migration of Si_{Ni} powder suspension towards the cathode run more easily on nickeled than on raw silicon powder.

It was ascertained, that the thermal treatment in air atmosphere (970 K, 1h) and in argon atmosphere (1370 K, 1h) of electrolytically deposited Ni+Mo+Si_{Ni} coating leads to the obtaining of new kind of composite coatings, containing oxides and silicides of transition metals, respectively. Additionally, it was found that the surface after thermal treatment was less developed in comparison with the surface before thermal treatment.

To characterize the mechanism and the kinetics of the hydrogen evolution reaction and the oxygen evolution reaction occurring on the electrode and to determine the corrosion properties of studied composite coatings in alkaline environments, the examinations were carried out using both classical methods and electrochemical impedance spectroscopy.

An increase in the real surface area, of the as-deposited (for HER) and after thermal treatment in air (for OER) Ni+Mo+Si_{Ni} electrodes, in comparison with Ni+Mo composite coatings was obtained by leaching out the Si_{Ni} powder particles and the SiO₂ in alkaline solution, respectively. In this work coatings modified in that way were denoted as Ni+Mo_{Si} and Ni+Mo_{SiO₂}. The results of the tests show that the electrocatalytic activity of all investigated composite coatings in both hydrogen and oxygen evolution processes is higher in comparison with the activity of the pure nickel determined at the same measurement conditions. It was also stated that, Ni+Mo_{Si} and Ni+Mo_{SiO₂} coatings are more active towards the HER and the OER in comparison with Ni+Mo coatings. Studies of the intrinsic activity of composite electrodes show that the main contribution towards the apparent activity comes from the increase of the real surface area, although moderate increase in the intrinsic activity is also caused by the presence of *d*-electron element.

It was ascertained that Ni+Mo+Si_{Ni} coating after thermal treatment in argon atmosphere shows the best corrosion resistance in alkaline environments of all investigated coatings (corrosion resistance decreases in order: Ni+Mo+Si_{Ni} > Ni+Mo > Ni). It is mainly due to the presence of intermetallic compounds consisting of transition metal silicides (i.e. Mo₅Si₃, NiSi, Mo₂Ni₃Si) and due to the decrease in the electrochemically active surface area.

15. LITERATURA

- [1] Corrigan D.A., Bendert R.M., *J Electrochem. Soc.*, 1989; **136**: 723.
- [2] Miao H.J., Piron D.L., *Electrochim. Acta*, 1993; **38**: 1079.
- [3] Fan C., Piron D.L., Sleb A., *Surf. Coat. Techn.*, 1995; **73**: 91.
- [4] Niedbała J., Budniok A., Gierlotka D., Surówka J., *Thin Solid Films*, 1995; **226**: 113.
- [5] Kibria M.F., Mridha M.S.H., *Int. J. Hydrogen Energy*, 1996; **21**: 179.
- [6] Niedbała J., Budniok A., Surówka J., Gierlotka D., *Thin Solid Films*, 1996; **287**: 164.
- [7] Bełtowska-Lehman E., Chassaing E., *J. Appl. Electrochem.*, 1997; **5**: 568.
- [8] Bocca C., Barbucci A., Cerisola G., *Int. J. Hydrogen Energy*, 1998; **23**: 247.
- [9] Shervedani R. K., Lasia A., *J. Electrochem. Soc.*, 1998; **145**: 2219.
- [10] Landolt D., Podhala E.J., Zech N., *Zeitschrift fur Physikalische Chemie*, 1999; **208**: 167.
- [11] Łosiewicz B., Stępień A., Gierlotka D., Budniok A., *Thin Solid Films*, 1999; **349**: 43.
- [12] Bocutti R., Saeki M.J., Florentino A.O., Oliveira C.L.F., Angelo A.C.D., *Int. J. Hydrogen Energy*, 2000; **25**: 1051.
- [13] Jakšić J.M., Vojnović M.V., Krstajić N.V., *Electrochim. Acta*, 2000; **45**: 4151.
- [14] Huet F., Musiani M., Nogueira R.P., *J Solid State Electrochem.*, 2004; **8**: 786.
- [15] Wu G., Li N., Zhou D., Mitsuo K., Xu B.Q., *J Solid State Chemistry*, 2004; **177**: 3682.
- [16] Wang X., Luo H., Yang H., Sebastian P.J., Gamboa S.A., *Int. J. Hydrogen Energy*, 2004; **29**: 967.
- [17] Fan C., Piron D.L., *Surf. Coat. Technol.*, 1995; **73**: 91.
- [18] Pushpavanam S., Pushpavanam M., Natarajan S.R., Narasimham K.C., Chinnasamy S., *Int. J. Hydrogen Energy*, 1993; **18**: 277.
- [19] Chen L., Lasia A., *J. Electrochem. Soc.*, 1993; **140**: 2464.
- [20] Shervadani R. K., Lasia A., *J. Electrochem. Soc.*, 1997; **144**: 2652.
- [21] Hitz C., Lasia A., *J. Electroanal. Chem.*, 2001; **500**: 213.
- [22] Budniok A., *Chemia Techniczna*, Prace Naukowe Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach nr 431, Katowice, 1989.
- [23] Assunção N.A., de Giz M.J., Tremiliosi-Filho G., Gonzalez E.R., *J. Electrochem. Soc.*, 1997; **144**: 2794.
- [24] Castro E.B., de Giz M.J., Gonzales E.R., Vilche J.R., *Electrochim. Acta*, 1997; **42**: 951.
- [25] Birry L., Lasia A., *J. Appl. Electrochem.*, 2004; **34**: 735.
- [26] Ezaki H., Nambu T., Morinaga M., Uda K., Kawasaki K., *Int. J. Hydrogen Energy*, 1996; **21**: 877.
- [27] Bocric J.O'M., Otagawa T., *J. Electrochem. Soc.*, 1999; **130**: 519.
- [28] Tamura H., Yoneyama H., Matsumoyo Y., *J. Indian Chem. Soc.*, 1995; **75**: 261.
- [29] Budniok A., *Materiały elektrodowe stosowane w organicznej syntezie elektrochemicznej*, Prace Naukowe Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach nr 1352, Katowice, 1993.
- [30] Kupka J., Budniok A., *J. Appl. Electrochem.*, 1990; **20**: 1015.
- [31] Budniok A., Kupka J., *Electrochim. Acta*, 1998; **34**: 871.
- [32] Popczyk M., Budniok A., 5th International Symposium-Chemistry Forum 1998, Faculty of Chemistry, Warsaw University of Technology, Warszawa 27-29 April 1998.
- [33] Popczyk M., Budniok A., 5th International Symposium-Chemistry Forum 1998, Faculty of Chemistry, Warsaw University of Technology, Warszawa 19-21 April 1999.
- [34] De Giz M.J., Tremiliosi-Filho G., Gonzalez E.R., Srinivasan S., Appleby A.J., *Int. J. Hydrogen Energy*, 1995; **20**: 423.
- [35] Łosiewicz B., Stępień A., Gierlotka D., Budniok A., *Archiwum Nauki o Materialach*, 1998; **19**: 157.
- [36] Oleksy M., Budniok A., Niedbała J., Matyja P., *Electrochim. Acta*, 1992; **37**: 1015.
- [37] Popczyk M., Budniok A., Surfex, Międzynarodowe Targi Poznańskie, Poznań, 19. 06. 2001.
- [38] Susan D.F., Barmak K., Marder A.R., *Thin Solid Films*, 1997; **307**: 133.
- [39] Mahdavi B., Los P., Lessard M. J., *J. Can. Chem.*, Vol., 1994; **72**: 2268.
- [40] Sobczak J., *Przegląd Odlewnictwa*, 1999; **4**: 127.
- [41] Myalski J., *Kompozyty*, 2002; **2**: 191.
- [42] Myalski J., *Kompozyty*, 2003; **3**: 317.
- [43] Alexandridou S., Kiparissides C., Fransaer J., Celis J.P., *Surf. Coat. Technol.*, 1995; **71**: 267.
- [44] Lu X.D., Wang H.M., *Thin Solid Films*, 2005; **472**: 297.
- [45] Lu X.D., Wang H.M., Zhou Z.R., *Applied Surface Science*, 2005; **240**: 432.
- [46] Lu X.D., Wang H.M., *Applied Surface Science*, 2003; **214**: 190.
- [47] Lu X.D., Wang H.M., *J. Alloys Compd.*, 2003; **359**: 287.
- [48] Zimmerman A.F., Palumbo G., Aust K.T., Erb U., *Mater. Sci. Eng. A*, 2002; **328**: 137.
- [49] Schneibel J.H., Sekhar J.A., *Mater. Sci. Eng. A*, 2003; **340**: 204.

- [50] Kang P., Yin Z., *Mater. Lett.*, 2003; **57**: 4412.
- [51] Shan A., Hashimoto H., Park Y.H., *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2004; **24**: 363.
- [52] Kruzic J.J., Schneibel J.H., Ritchie R.O., *Scripta Mater.*, 2004; **50**: 459.
- [53] Iizuka T., Kita H., *Mater. Sci. Eng. A*, 2004; **366**: 10.
- [54] Ström E., Zhang J., Eriksson S., Li C., Feng D., *Mater. Sci. Eng. A*, 2002; **329-331**: 289.
- [55] Gan Y., Zhou B., *Mater. Lett.*, 2002; **55**: 296.
- [56] Petrovic J.J., *Mater. Sci. Eng. A*, 1995; **192-193**: 31.
- [57] Unal O., Petrovic J.J., Carter D.H., Mitchell T.E., *J. Am. Ceram. Soc.*, 1990; **73**: 1752.
- [58] Gras C., Vrel D., Gaffet E., Bernard F., *J. Alloys Compd.*, 2001; **314**: 240.
- [59] Suzuki Y., Sekino T., Hamasaki T., Ishizaki K., Niihara K., *Mater. Lett.*, 1998; **37**: 143.
- [60] B.Kyen, T. Aizawa, J. Kihara, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1996; **79**: 2221.
- [61] Y.L. Jeng, E.J. Lavernia, *J. Mater. Sci.*, 1994; **29**: 2557.
- [62] Deevi S.C., *J. Mater. Sci.*, 1994; **29**: 2557.
- [63] Koch C.C., *Mater. Sci. Eng. A*, 1998; **244**: 39.
- [64] Wang H.M., Duan G., Zhang L.Y., Xi W.J., *Proc. SPIE*, 2002; **4915**: 162.
- [65] Skoop A., Woydt M., Habig K.H., *Wear*, 1995; **181-183**: 571.
- [66] Fisher T.E., Tomizawa H., *Wear*, 1985; **105**: 29.
- [67] Nakamura Y., Hirao K., Yamauchi Y., Kanzaki S., *J. Am. Ceram. Soc.*, 2001; **84**: 2579.
- [68] Bai M., Zhang X., *Thin Solid Films*, 1994; **249**: 183.
- [69] Xu H.K., Wei L., Padture N.P., Lawn B.R., Yeckley R.L., *J. Mater. Sci.*, 1995; **30**: 869.
- [70] Lange F.F., Singhal S.C., Kuznicki R.C., *J. Am. Ceram. Soc.*, 1977; **60**: 249.
- [71] Hasegawa Y., Tanaka H., Tsutsumi M., Suzuki H., *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 1980; **88**: 292.
- [72] Hasegawa Y., Yamane T., Hirota K., Tsutsumi M., Suzuki H., *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 1981; **89**: 46.
- [73] Cubicciotti D., Lau K.H., *J. Am. Ceram. Soc.*, 1978; **61**: 512.
- [74] Quackenbush C.L., Smith J.T., *J. Am. Ceram. Soc.*, 1980; **59**: 533.
- [75] Komeya K., Haruna Y., Meguro T., Kameda T., Asayama M., *J. Mater. Sci.*, 1992; **27**: 5727.
- [76] Persson J., Kall P.O., Nygren M., *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1993; **12**: 177.
- [77] Ukyo. Y., *J. Mater. Sci.*, 1997; **32**: 5483.
- [78] Yeh C.H., Hon M.H., *Ceram. Int.*, 1995; **21**: 181.
- [79] Cinibulk M.K., Thomas G., *J. Am. Ceram. Soc.*, 1992; **75**: 2044.
- [80] Woydt M., Skoop A., Dorfel I., Witke K., *Tribol. Trans.*, 1999; **42**: 21.
- [81] Orcutt F.K., Krause H.H., Allen C.M., *Wear*, 1962; **5**: 345.
- [82] Peterson M.B., Murray S.F., Florek J.J., *ASLE Trans.*, 1960; **2**: 225.
- [83] Celis J.P., Roos J.R., Buelens C., Fransae J., *Trans. Inst. Metal Finish.*, 1991; **69**: 133.
- [84] Whithers J.C., *Products Finishing*, 1962; **8**.
- [85] Martin P.W., Williams R.V., *Proc. 6th World Congress Metal Finishing*, 1964; **182-188**.
- [86] Brandes E.A., Goldthorpe D., *Metallurgia*, 1967; **195-198**.
- [87] Saifullin R.S., Kahlilova R.G., *J. Appl. Chemistry of USSR*, 1960; **43**: 6.
- [88] Bazzard R., Boden P.J., *Trans. Inst. Metal Finish.*, 1972; **50**: 63.
- [89] Guglielmi N., *J. Electrochem. Soc.*, 1972; **119**: 1009.
- [90] Celis J.P., Roos J.R., *J. Electrochem. Soc.*, 1977; **124**: 1508.
- [91] Hovestad A., Janssen L.J.J., *J. Appl. Electrochem.*, 1995; **25**: 519.
- [92] Kariapper A.M.J., Foster J., *Trans. Inst. Metal Finish.*, 1974; **52**: 87.
- [93] Szczygieł B., *Prace Naukowe Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych Politechniki Wrocławskiej*, Seria: Monografie 1998; **47**: 15.
- [94] Łosiewicz B., Stępień A., Gierlotka D., Budniok A., *Archiwum Nauki o Materiałach*, 1998; **19**: 157.
- [95] Łosiewicz B., Budniok A., *Archiwum Nauki o Materiałach*, 2000; **21**: 133.
- [96] Łosiewicz B., Budniok A., *Fizyka i Chemia Materiałów*, 2000; **1**: 42.
- [97] Celis J.P., Roos J.R., Buelens C., *J. Electrochem. Soc.*, 1987; **134**: 1402.
- [98] Valdes J.L., Cheh H.Y., *J. Electrochem. Soc.*, 1987; **134**: 223C.
- [99] Fransae J., Celis J.P., Roos J.R., *J. Electrochem. Soc.*, 1992; **139**: 413.
- [100] Celis J.P., Fransae J., *Trans. Inst. Metal Finish.*, 1997; **75**: 118.
- [101] Maurin G., Lavanant A., *J. Appl. Electrochem.*, 1995; **25**: 1113.
- [102] Musiani M., *Electrochim. Acta*, 2000; **45**: 3397.
- [103] Kedward E.C., Kiernam B., *Metal Finish.*, 1967; **13**: 116.
- [104] Hubner H., Ostermann O., *Galvanotechnik*, 1976; **67**: 452.
- [105] F.K.Sautter, *J. Electrochem. Soc.*, 1963; **110**: 557.
- [106] Verelst M., Bonino J.P., Rousset A., *Mater. Sci. Eng. A*, 1991; **135**: 51.

- [107] Safranek W.H., The properties of electrodeposited metals and alloys, American Electroplaters Society Publications (1986)
- [108] Chen E.S., Lakshinarayanan G.R., Sautter F.K., *Metall. Trans.*, 1971; **2**: 931.
- [109] White C., Foster J., *Trans. Inst. Met. Finish.*, 1981; **59**: 8.
- [110] Lee C.C., Wan C.C., *J. Electrochem. Soc.*, 1988; **135**: 1930.
- [111] Tomaszewski T.W., Tomaszewski L.C., Brown H., *Plating*, 1969; **56**: 1234.
- [112] Edward E.C., *Le Cobalt*, 1973: 53.
- [113] Thoma M., *Plat. Surf. Finish.*, 1984; **71**: 51.
- [114] Buelens C., Celis J.P., Roos J.R., *Trans. Inst. Met. Finish.*, 1985; **63**: 6.
- [115] Trzaska M., Wyszynska A., Kowalewska M., *Kompozyty*, 2002; **2**: 338.
- [116] Nowak P., Socha R.P., Kaisheva M., Fransaer J., Celis J.P., Stoinov Z., *J. Appl. Electrochem.*, 2000; **30**: 429.
- [117] Grosjean A., Rezrazi M., Takadoun J., Berçot P., *Surf. Coat. Technol.*, 2001; **137**: 92.
- [118] Garcia I., Fransaer J., Celis J.P., *Surf. Coat. Technol.*, 2001; **148**: 171.
- [119] Benea L., Bonora P.L., Borello A., Martelli S., Wenger F., Ponthiaux P., Galland J., *J. Electrochem. Soc.*, 2001; **148**: C461.
- [120] Shrestha N.K., Miwa I., Saji T., *J. Electrochem. Soc.*, 2001; **148**: C106.
- [121] Müller C., Sarret M., Benballa M., *Surf. Coat. Technol.*, 2002; **162**: 49.
- [122] Surender M., Balasubramaniam R., Basu B., *Surf. Coat. Technol.*, 2004; **187**: 93.
- [123] Jugović B., Stevanović J., Maksimović M., *J. Appl. Electrochem.*, 2004; **34**: 175.
- [124] Kumar K., Chandramohan R., Kalyanaraman D., *Appl. Surf. Sci.*, 2004; **227**: 383.
- [125] Wu G., Li N., Zhou D., Mitsuo K., *Surf. Coat. Technol.*, 2004; **176**: 157.
- [126] Survilienė S., Orlovskaja L., Bikulcius G., Bialozor S., *Surf. Coat. Technol.*, 2001; **137**: 230.
- [127] Wang Y.L., Wan Y.Z., Zhao Sh. M., Tao H.M., Dong X.H., *Surf. Coat. Technol.*, 1998; **106**: 162.
- [128] Lee E.C., Choi J.W., *Surf. Coat. Technol.*, 2001; **148**: 234.
- [129] Wyszynska A., Trzaska M., *Kompozyty*, 2004; **4**: 94.
- [130] Medelienė V., *Surf. Coat. Technol.*, 2001; **154**: 104.
- [131] Zvyagintsev, Batrakov, Otbor, Peredacha, *Informatsil*, 1989; **80**: 65.
- [132] Krstajić N., Popović M., Grgur B., Vojnović M., Šepa D., *J. Electroanal. Chem.*, 2001; **512**: 16.
- [133] Krstajić N., Popović M., Grgur B., Vojnović M., Šepa D., *J. Electroanal. Chem.*, 2001; **512**: 27.
- [134] Seo M.H., Kim J.S., Hwang W.S., Kim D.J., Hwang S.S., Chun B.S., *Surf. Coat. Technol.*, 2004; **176**: 135.
- [135] Shervadani R. K., Lasia A., *J. Electrochem. Soc.*, 1997; **14**: 511.
- [136] Paseka I., *Electrochim. Acta*, 1995; **40**: 1633.
- [137] Paseka I., Velicka J., *Electrochim. Acta*, 1997; **42**: 237.
- [138] Paseka I., *Electrochim. Acta*, 1999; **44**: 4551.
- [139] Paseka I., *Electrochim. Acta*, 2001; **47**: 921.
- [140] Han Q., Liu K., Chen J., Wei X., *Int. J. Hydrogen Energy*, 2003; **28**: 1207.
- [141] Han Q., Liu K., Chen J., Wei X., *Int. J. Hydrogen Energy*, 2003; **28**: 1345.
- [142] Popczyk M., Budniok A., *Fizyka i Chemia Materiałów*, 2000; **1**: 129.
- [143] Panek J., Budniok A., *Kompozyty*, 2003; **6**: 12.
- [144] Panek J., A. Budniok, E. Rówiński, Łągiewka E., *Kompozyty*, 2004; **9**: 88.
- [145] Serek A., Budniok A., *Archiwum Nauki o Materiałach*, 2002; **23**: 37.
- [146] Serek A., Budniok A., *Kompozyty*, 2002; **3**: 63.
- [147] Serek A., Budniok A., *J. Alloys Comp.*, 2003; **352**: 290.
- [148] Serek A., Budniok A., *Kompozyty*, 2002; **3**: 58.
- [149] Serek A., Budniok A., *Kompozyty*, 2003; **6**: 58.
- [150] Panek J., Serek A., Budniok A., Rówiński E., Łągiewka E., *Int. J. Hydrogen Energy*, 2003; **28**: 169.
- [151] Łosiewicz B., Budniok A., Wykpis K., Łągiewka E., Rówiński E., Cybo J., Służalek G., *Kompozyty*, 2002; **3**: 47.
- [152] Łosiewicz B., Budniok A., Łągiewka E., *Proceedings of the E-MRS Fall Meeting*, B-31, Warszawa, 2003.
- [153] Łosiewicz B., Budniok A., *Inżynieria Materiałowa*, 2004; **3**: 620.
- [154] Łosiewicz B., Budniok A., Rówiński E., Łągiewka E., Lasia A., *J. Appl. Electrochem.*, 2004; **34**: 507.
- [155] Popczyk M., Budniok A., Cybo J., Służalek G., *Kompozyty*, 2002; **3**: 68.
- [156] Popczyk M., Budniok A., Cybo J., Służalek G., *XXX Szkoła Inżynierii Materiałowej*, 2002, str. 389
- [157] Popczyk M., Budniok A., *Kompozyty*, 2003; **6**: 17.
- [158] Popczyk M., Budniok A., *Archiwum Nauki o Materiałach*, 2003; **2**: 155.
- [159] Popczyk M., Budniok A., *Proc. of the International Conference "Materials 2001"*, Coimbra, 2001.
- [160] Popczyk M., Budniok A., *Kompozyty*, 2004; **9**: 104.

- [161] Popczyk M., Budniok A., Lasia A., *Int. J. Hydrogen Energy*, 2005; **30**: 265.
- [162] Popczyk M., Budniok A., Lasia A., *Proc. of the 203rd ECS Meeting*, Paryż, 2003.
- [163] Niedbała J., *Kompozyty*, 2003; **6**: 53.
- [164] Niedbała J., Panek J., Budniok A., Łągiewka E., *Kompozyty*, 2004; **9**: 83.
- [165] Napłoszek-Bilnik I., Budniok A., Rówiński E., Łągiewka E., *Kompozyty*, 2004; **9**: 79.
- [166] Niedbała J., Panek J., Budniok A., Łągiewka E., *Kompozyty*, 2004: 83.
- [167] Niedbała J., Napłoszek – Bilnik I., Budniok A., *Acta Metallurgica Slovaca*, Special Issue 2, 2004; **10**: 220.
- [168] Popczyk M., Napłoszek – Bilnik I., Budniok A., *Acta Metallurgica Slovaca*, Special Issue 2, 2004; **10**: 22.
- [169] Napłoszek-Bilnik I., Budniok A., *Kompozyty*, 2002: 52.
- [170] Napłoszek-Bilnik I., Budniok A., *Materiały XXX Szkoły Inżynierii Materiałowej*, 2002, str. 367
- [171] Napłoszek-Bilnik I., Budniok A., *Trends in Nanotechnology TNT 2002* Santiago de Compostela (Spain), 2002, str. 167.
- [172] Napłoszek-Bilnik I., Budniok A., Dercz G., Pająk L., Łągiewka E., *Kompozyty* 2003: 47.
- [173] Napłoszek-Bilnik I., Budniok A., Łągiewka E., *Inżynieria Materiałowa*, 2003; **4-5**: 207.
- [174] Napłoszek-Bilnik I., Budniok A., Dercz G., Pająk L., *Materiały XXXI Szkoły Inżynierii Materiałowej*, 2003, str. 387
- [175] Napłoszek-Bilnik I., Budniok A., Łosiewicz B., Pająk L., Łągiewka E., *Thin Solid Films*, 2005; **474**: 146.
- [176] Napłoszek-Bilnik I., Budniok A., Łągiewka E., *Journals of Alloys and Compounds*, 2004; **382**: 54.
- [177] Napłoszek-Bilnik I., Budniok A., *Kompozyty*, 2005: 20.
- [178] Kubiszał J., Budniok A., Niedbała J., *Kompozyty*, 2004; **11**: 293.
- [179] Kubiszał J., Budniok A., *Kompozyty*, 2005; **3**: 26.
- [180] Kubiszał J., Budniok A., *Applied Surface Science*, 2006; **252**: 8605.
- [181] Kubiszał J., Budniok A., Lasia A., *Int. J. Hydrogen Energy*, 2007; **32**: 1211.
- [182] Kubiszał J., Budniok A., *Int. J. Hydrogen Energy*, 2008; **33**: 4488.
- [183] Kubiszał J. i in. w: Baranowski B., Zaginaichenko S.Y., Schur D., Skorokhod V. (Eds.), *Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems*, 34, Springer, Dordrecht, 2008, str. 347.
- [184] Popczyk M., Panek, J. Kubiszał J., A. Budniok Electrochemical properties of Ni+Mo+Si composite coatings in an alkaline solution, *Proc. of International Hydrogen Energy Congress and Exhibition IHEC 2005*, Istanbul Convention And Exhibition Center, Istanbul, Turkey, str. 1-8 (8.4FCD279).
- [185] Popczyk M., Kubiszał J., Budniok A., „Electrodeposition and thermal treatment of nickel layers containing molybdenum and silicon”, *Proc. of III International Materials Symposium - Materials 2005*, University of Aveiro, Portugal, str. 277-278 (T05.P47).
- [186] Popczyk M., Kubiszał J., Budniok A., „Structure and electrochemical characterization of electrolytic Ni+Mo+Si composite coatings”, *Proc. of International Theodor Grotthuss Electrochemistry Conference 2005*, International Society of Electrochemistry, Institute of Chemistry, Vilnius, Lithuania, str. 125.
- [187] Panek J., Kubiszał J., Budniok A., Electrolytic Ni-based composite coatings containing molybdenum and silicon for hydrogen evolution reaction, *Proc. of X International Conference ICHMS' 2007, Hydrogen Materials and Chemistry of Carbon Nanomaterials*, Sudak, Crimea (Ukraine), str. 888-889.
- [188] Popczyk M., Kubiszał J., Budniok A., Hydrogen evolution activity of nickel based composite coatings containing chromium group metal and silicon powders, *Proc. of Intern. Conference EURO INTERFINISH 2007, Nanotechnology And Innovative Coatings*, Athens, str. 202-209.
- [189] Kubiszał J., Panek J., Budniok A., The influence of thermal treatment on the corrosion resistance of Ni based composite coatings containing molybdenum and silicon in alkaline media, *Proc. of XI Scientific Conference - Lviv Chemical Readings 2007*, Ivan Franko National University of Lviv, Ukraine, str. H46.
- [190] Popczyk M., Kubiszał J., Budniok A., *Electrochim. Acta*, 2006; **51**: 6140.
- [191] Popczyk M., Kubiszał J., Budniok A., *Materials Science Forum*, 2006; **514-516**, 1182.
- [192] Kubiszał M., Kubiszał J., Chrobak A., Haneczok G., *J. Adhesion Sci. Technol.*, 2007; **21**: 1009.
- [193] Kubiszał M., Kubiszał J., Chrobak A., Haneczok G., Budniok A., Rasek J., *Surf. Coat. Techn.*, 2008; **202**: 2292.
- [194] Kubiszał M., Haneczok G., Chrobak A., Kubiszał J., Budniok A., *Sposób pomiaru adhezji cienkich powłok z dowolnego materiału naniesionych na metaliczne podłoże oraz próbka do stosowania tego sposobu*, Zgłoszenie patentowe nr P383058, 2007.
- [195] Bojarski Z., Łągiewka E., *Rentgenowska analiza strukturalna*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1988.
- [196] Stern M., Geary A. L., *J. Electrochem. Soc.*, 1957, **104**: 56.
- [197] Barsoukov E., Macdonald J.R., *Impedance Spectroscopy-Theory, Experiment and Applications*, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2005.

- [198] Macdonald J.R., *Impedance Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Inc., New York 1987.
- [199] Macdonald J.R., Schoonman J., Lehner A.P., *J. Electroanal. Chem.*, 1982; **131**: 77.
- [200] Boukamp B. A., *Solid State Ionics*, 1986; **20**: 31.
- [201] Nowick A. S., Berry B. S., *Anelastic relaxation in crystalline solids*, Academic Press, New York, 1972.
- [202] Haneczok G., *Philosophical Magazine A*, 1998; **78**: 845.
- [203] Ciurzyńska W. H., Haneczok G., Zbroszczyk J., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1998; **189**: 384.
- [204] Haneczok G., Weller M., *Journal of the Less-Common Metals*, 1990; **151**: 269.
- [205] Haneczok G., Rasek J., *Defect and Diffusion Forum*, 2001; **188 -190**: 3.
- [206] A. Lasia, w: White R.E., Conway B.E., Bockris J.O'M. (Eds.), *Modern Aspects of Electrochemistry*, 32, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 1999, str. 143.
- [207] Brug G.J., Van Der Eeden A.L.G., Sluyters-Rehbach M., Sluyters J.H., *J. Electroanal. Chem.*, 1984; **176**: 275.
- [208] Navarro-Flores E., Chong Z., Omanovic S., *J. Molecular Catalysis A: Chemical*, 2005; **226**: 179.
- [209] Shervadani R.K., Lasia A., *J. Electrochem. Soc.*, 1998; **145**: 2219.
- [210] Shervadani R.K., Lasia A., *J. Appl. Electrochem.*, 1999; **29**: 979.
- [211] Łoś P., Lasia A., Ménard H., Brossard L., *J. Electroanal. Chem.*, 1993; **360**: 101.
- [212] Cole K.S., Cole R.H., *J. Chem. Phys.*, 1941; **9**: 341.
- [213] Chen L., Lasia A., *J. Electrochem. Soc.*, 1992; **139**: 1058.
- [214] de Levie R., *Electrochem. Electrochem. Eng.*, 1967; **6**: 329.
- [215] Dion F., Lasia A., *J. Electroanal. Chem.*, 1999; **475**: 28.
- [216] Kaiser H., Beccu K.D., Gutjahr M.A., *Electrochim. Acta*, 1976; **21**: 539.
- [217] Trasatti S., Petrii O.A., *Pure Appl. Chem.*, 1991; **63**: 711.
- [218] Enos D.G., Scribner L.L., *The Potentiodynamic polarization scan*, Technical Report 33, Solatron Instruments a Division of Solatron Group Ltd, 1997.
- [219] Darowicki K., Krakowiak S., Ślepski P., *Electrochim. Acta*, 2006; **51**: 2204.
- [220] Sikora E., Macdonald D., *Electrochim. Acta*, 2002; **48**: 69.
- [221] Maximovitch S., *Electrochim. Acta*, 1996; **41**: 2761.
- [222] Barral G., Maximovitch S., Njanjo-Eyoke F., *Electrochim. Acta*, 1996; **41**: 1305.
- [223] Metikoš-Huković M., Omanović S., Jukić A., *Electrochim. Acta*, 1999; **45**: 977.
- [224] Akikusa J., Khan S., *Int. J. Hydrogen Energy*, 1997; **22**: 875-882.
- [225] Ferreira M.G.S., Cunha Belo M., Hakiki N.E., Goodlet G., Montemor M.F., Simoes A.M.P., *J. Braz. Chem. Soc.*, 2002; **13**: 433.
- [226] Jang H.J., Kwon H.S., *J. Electroanalytical. Chemistry*, 2006; **590**: 120.
- [227] Bourdet P., Vacandio F., Argème L., Rossi S., Massiani Y., *Thin Solid Films*, 2005; **483**: 205.
- [228] Bard A. J., Memming R., Miller B., *Pure Appl. Chem.*, 1991; **63**: 569.
- [229] Bagdach S., Biestek T., Biestekowa T., Czajka K., Gębalski S., Krokosz A., Paszek T., Rudzki J., Samolýk A., Socha J., Syrek J., Szmidt K., Weber J., Żak T., *Poradnik galwanotechnika*, Państwowe Wydawnictwo Techniczne, Warszawa, 1961.
- [230] Chang J.K., Liao C.M., Chen C.H., Tsai W.T., *J. Electrochem. Soc.*, 2003; **150**: B266.
- [231] Macák J., Sajdl P., Kučera P., Novotný R., Vošta J., *Electrochim. Acta*, 2006; **51**: 3566.
- [232] CL. Zeng, J. Li, *Electrochim. Acta*, 2005; **50**: 5533.
- [233] Zeng C.L., Wang W., Wu W.T., *Oxidation of Metals*, 2000; **53**: 289.
- [234] Lasia A. w: Vielstich W., Lamm A., Gasteiger H.A. (Eds.): *Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and Application*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 2003, str. 416.
- [235] Lasia A., Rami A., *J. Electroanal. Chem.*, 1990; **294**: 123.
- [236] Berthier F., Diard J. P., Montella C., Pronzato L., Walter E., *J. Chim. Phys.*, 1993; **90**: 2069.
- [237] Berthier F., Diard J. P., Pronzato L., Walter E., *Automatica*, 1996; **32**: 973.
- [238] Krstajić N.V., Grgur B.N., Mladenović N.S., Vojnović M.V., Jakšić M.M., *Electrochim. Acta*, 1997; **42**: 323.
- [239] Krstajić N.V., Grgur B.N., Zdujić M., Vojnović M.V., Jakšić M.M., *J. Alloys Comp.*, 1997; **257**, 245.
- [240] Harrington D.A., Conway B.E., *Electrochim. Acta*, 1987; **32**: 1703.
- [241] Trasatti S., *Electrochim. Acta*, 1994; **39**: 1739.
- [242] Bronoel G., Reby J., *Electrochim. Acta*, 1980; **25**: 973.
- [243] Panek J., *Praca doktorska*, Uniwersytet Śląski, Katowice, 2005.
- [244] Napłoszek-Bilnik I., *Praca doktorska*, Uniwersytet Śląski, Katowice, 2006.
- [245] Plata-Torres M., Torres-Huerta A.M., Dominguez-Crespo M.A., Arce-Estrada E.M., Ramirez-Rodriguez C., *Int. J. Hydrogen Energy*, 2007; **32**: 4142.
- [246] Bocca C., Barbucci A., Delucchi M., Cerisola G., *Int. J. Hydrogen Energy*, 1999; **24**: 21.